



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN
FEDERAL
UNIVERSITY

Химия металлов

Н. М. Вострикова
Г. Т. Королёв

Учебное пособие

Красноярск
СФУ
2012

УДК 546.3(07)
ББК 34.1 я73
В78

Вострикова, Н. М.

- В78 Химия металлов [Электронный ресурс] : учебное пособие / авт. Н. М. Вострикова, Г. Т. Королев ; разраб. Центр обучающих систем ИнТК СФУ. – Версия 1.0. – Электрон. дан. (3 Мб). – Красноярск : СФУ, 2012. – 1 электрон. опт. диск (CD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод *CD* ; операционная система *Microsoft Windows XP / Vista / 7*. – Adobe Reader 7.0 (или аналогичный продукт для чтения файлов формата pdf). – Электрон. версия печ. публикации 2005. – № гос. регистрации 0321204168.
ISBN 978-5-7638-2697-5

В учебном пособии приводится описание методов получения и основных свойств атомов металлов и их соединений в соответствии с положением в периодической системе Д. И. Менделеева. Каждая глава пособия содержит краткий теоретический материал, список вопросов, блок тестовых заданий и практикоориентированных задач, состоящий из двенадцати вариантов, позволяющих провести самоконтроль усвоения теоретического материала.

Предназначено для студентов всех инженерных специальностей металлургического направления.

Учебное издание

Вострикова Наталья Михайловна, Королев Геннадий Тимофеевич

© Н. М. Вострикова, Г. Т. Королев, 2012
© Разработка и оформление электронного
образовательного ресурса: Центр
обучающих систем ИнТК СФУ, 2012
© Сибирский федеральный университет, 2012

ISBN 978-5-7638-2697-5

Электронная версия печатного издания:

Химия металлов: учеб. пособие / Г. Т. Королев, Н.М. Вострикова. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2005. – 177 с

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подписано к использованию 25.10.2012

Объем 3 Мб. Заказ № 10348

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ХИМИЯ S-МЕТАЛЛОВ	9
Распространение в природе и получение	9
Физические свойства	10
Химические свойства	11
Соединения S-металлов.....	13
Окислительно-восстановительные свойства соединений	16
Применение	16
Вопросы и упражнения.....	17
После изучения главы Вы должны:	18
ГЛАВА 2. ХИМИЯ p – МЕТАЛЛОВ	20
2.1. Элементы IIIA – группы	21
Распространение в природе и получение.....	21
Физические свойства	22
Химические свойства	23
Соединения металлов	25
Окислительно-восстановительные свойства.....	27
Применение	28
Вопросы и упражнения	28
2.2. Элементы IVA группы	29
Распространение в природе и получение.....	29
Физические свойства	30
Химические свойства	31
Соединения металлов	33
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	36
Вопросы и упражнения	37
2.3. Элементы VA группы	38
Распространение в природе и получение.....	38
Физические свойства	39
Химические свойства	40
Соединения металлов	41
Комплексные соединения.....	44
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	45
Применение	45
Вопросы и упражнения	46
ГЛАВА 3. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	48
3.1. Элементы IB группы	52
Распространение в природе и получение.....	53



Физические свойства	54
Химические свойства	55
Соединения металлов	56
Комплексные соединения.....	59
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	59
Применение	60
Вопросы и упражнения	61
3.2. Элементы подгруппы II В.....	61
Распространение в природе получение.....	62
Физические свойства	62
Химические свойства	63
Соединения металлов	64
Комплексные соединения.....	66
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	67
Применение	67
Вопросы и упражнения	68
3.3. Элементы подгруппы III В.....	68
Способы получения.....	68
Физические и химические свойства	69
Соединения металлов	70
Применение	71
Вопросы и упражнения	71
3.4. Элементы подгруппы IVB	72
Распространение в природе и получение.....	72
Физические свойства	73
Химические свойства	74
Соединения металлов	75
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	77
Применение	78
Вопросы и упражнения	78
3.5. Элементы подгруппы VB	79
Распространение в природе и получение.....	79
Физические свойства	80
Химические свойства	80
Соединения металлов	82
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	85
Применение	86
Вопросы и упражнения	87
3.6. Элементы подгруппы VIB	87
Распространение в природе и получение.....	88
Физические свойства	88
Химические свойства	89
Соединения металлов	90
Комплексные соединения.....	93

Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	93
Применение	94
Вопросы и упражнения	95
3.7. Элементы подгруппы VII В	96
Распространение в природе и получение.....	96
Физические свойства	97
Химические свойства	97
Соединения металлов	98
Окислительно-восстановительные свойства.....	101
Применение	102
Вопросы и упражнения	102
3.8. Элементы VIII В группы (подгруппа железа).....	103
Распространение в природе и получение.....	104
Физические свойства	104
Химические свойства	105
Соединения металлов	106
Комплексные соединения.....	109
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	110
Применение	111
Вопросы и упражнения	111
3.9. Элементы VIII В группы (подгруппа платиновых металлов) ...	112
Распространение в природе и получение.....	112
Физические свойства	113
Химические свойства	114
Соединения металлов	116
Комплексные соединения.....	117
Окислительно-восстановительные свойства соединений	119
Применение	119
Вопросы и упражнения	120
ГЛАВА 4. ХИМИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ	122
Электронные конфигурации атомов лантаноидов и актиноидов и их свойства.....	122
Монотонно изменяющиеся	123
Периодически изменяющиеся свойства	125
4.2. Распространение f-элементов в природе и их получение	126
4.3. Разделение смеси соединений f-элементов	127
Ионообменная хроматография.....	127
Жидкостная экстракция.....	128
Разделение по изменению степени окисления	128
4.4. Свойства и применение f-элементов и их соединений	128
Химические свойства	130
Соединения f-металлов.....	133
Окислительно-восстановительные свойства соединений.....	134

Применение	135
Вопросы и упражнения	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	138
ПРИЛОЖЕНИЕ	139
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. СХЕМЫ. ОТНОШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ К КИСЛОТАМ	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНЫХ РУД	147
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ	150
СЛОВАРЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ	186

ВВЕДЕНИЕ

Термин "металлургия" произошел от греческого слова, означающего искусство производства металлов из руд. В современном смысле это область науки и техники и область промышленности, охватывающие процессы получения металлов из руд и других материалов, а также процессы связанные с изменением химического состава, структуры, свойств металлов и сплавов (прокат,ковка,штамповка,сваркаи т.д.).

В современной технике исторически сложилось разделение металлургии на черную и цветную. Черная охватывает производство и переработку сплавов на основе железа: чугунов, стали, ферросплавов, составляющих 95% всей мировой металлопродукции. Цветная металлургия включает производство остальных металлов, а также близко примыкающих к ним по используемым технологиям и источникам сырья твердых неметаллов.

Цветные металлы в технике классифицируют на условные группы:

Легкие ($\rho < 0,5 \text{ г/см}^3$) – Na, K, Be, Mg, Al, Li

Тяжелые ($\rho > 0,5 \text{ г/см}^3$) – Cu, Zn, Sn, Pb, Zr, W

Легкоплавкие ($t_{\text{пл}} < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) – Rb, Sn, Al, Mg, Ba, Hg

Тупоплавкие ($t_{\text{пл}} > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) – Ti, Zr, V, Mo, Co, Nb, W

Благородные – Pt, Ir, Os, Ru, Rh, Au, Ag

Редкоземельные – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Lu

Радиоактивные – Po, Ra, Ac, актиноиды

Многие из перечисленных металлов являются редкими. Металлы, не образующие рудных залежей выделяют в группу редких и рассеянных – Ga, In, Ta, Re, Ge (табл.1).

С древнейших времен известны технологии получения меди и железа, несколько позже – золота, серебра, олова, цинка, свинца и ртути. Наиболее молодой и быстро развивающейся отраслью цветной металлургии является металлургия алюминия. По темпам производства и потребления алюминий лидирует среди всех металлов. По масштабам производства в 90-х годах XX века он занял второе место после стали, вытеснив медь на третье место. Мировое производство металлов приближается к миллиарду тонн в год, так производство железа оценивается величиной $\sim 7 \cdot 10^8$ т/год, Al $\sim 10^7$ т/год, Sn $\sim 10^5$ т/год, Au $\sim 10^3$ т/год.

Таблица 1

Классификация металлов в технике

Черные	Цветные							
	Тяжелые	Легкие	Драгоценные (благородные)	Редкие				
				Тупоплавкие	Легкие	Рассеянные	Редкоземельные	Радиоактивные
Fe, Mn, Cr их сплавы	Cu, Zn, Sn, Pb	Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Al	Pt, Ir, Os, Pd, Ru, Rh, Au, Ag	Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo, Co	Rb, Cs, Sr	Ga, In, Tl, Re, Ge	Sc, Y, La, 14 лантаноидов	Po, Ra, Ac, актиноидов

Предполагается, что ресурсы многих металлов (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mo, Sn, Ag, Cd, Hg и др.) будут исчерпаны уже в этом столетии. Чтобы их сохранить необходимо, прежде всего, создание принципиально новых технологий переработки сырья.

Появление данного учебного пособия объясняется стремлением авторов дать студентам на единой методической основе знания по химическим свойствам металлов и их соединений, что необходимо для глубокого усвоения специальных курсов.

Изучив это учебное пособие, студенты смогут охарактеризовать общие свойства металлов, описать закономерности превращения одних веществ в другие, предсказать особенности протекания химических реакций и поведение веществ в растворах. Для этого необходимо на уровне современных представлений о строении атомов понимать зависи-



мость свойств соединений от положения элементов в периодической системе Д.И. Менделеева, от кристаллической структуры веществ, типа химической связи между атомами.

Понимание основных химических законов, практический навык производить расчеты по химическим уравнениям позволит специалисту целенаправленно управлять химическим процессом, получать вещества с заданными свойствами, находить оптимальные решения стоящих перед ним задач, так как сведения о свойствах веществ и закономерностях химических реакций составляют основу химического производства металлов.

ГЛАВА 1. ХИМИЯ S-МЕТАЛЛОВ

Элементы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr и Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra составляют 1А- и 2А-группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

Атомы щелочных металлов, бериллия, магния и щелочноземельных металлов имеют конфигурацию валентного слоя соответственно $\dots ns^1$ и ns^2 , где $n = 2 \div 7$. На предпоследнем уровне у атомов Li и Be два электрона, а у остальных элементов – восемь, что является причиной заметного отличия свойств лития от остальных щелочных металлов, а бериллия – от магния и щелочноземельных металлов. Атомы s-металлов – сильные восстановители. В пределах подгруппы от Li к Fr и от Be к Ra происходит увеличение радиусов атомов уменьшение энергии ионизации а, следовательно, повышение их восстановительной активности:

Уменьшение энергии ионизации I Увеличение восстановительной активности →						
Е _{ион} , кДж/моль $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+$	520	496	419	403	375	384
	(Li)	(Na)	(K)	(Rb)	(Cs)	(Fr)
Ра, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
Е _{ион} , кДж/моль $\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}$	899	738	590	549	503	509
	(Be)	(Mg)	(Ca)	(Sr)	(Ba)	(Ra)
Ра, нм	0,133	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
→ Увеличение радиуса атома, r _a						

Радиус атома r_a измеряется в нм – нанометр ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

Атомы Be, Mg и щелочноземельных металлов характеризуется меньшими атомными радиусами, значительно большими энергиями ионизации по сравнению с атомами щелочных металлов, и, как итог, менее выраженными металлическими свойствами. Это объясняется увеличением заряда ядер атомов Be, Mg и щелочноземельных металлов по сравнению с атомами щелочных металлов.

Степень окисления щелочных металлов во всех соединениях +1, а бериллия, магния и щелочноземельных +2.

Распространение в природе и получение

Самыми распространённым элементом в земной коре среди щелочных металлов является Na (2,5 масс.%), среди щелочноземельных – Ca (2,96 масс.%), наименее – соответственно Cs ($3,7 \cdot 10^{-4}$ масс.%) и Be ($6 \cdot 10^{-4}$ масс.%).

s-металлы находятся в природе в виде соединений: силикатов ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), простых (карбонатов, хлоридов и т.д.) и двойных ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) солей.

Основные минералы элементов 1А - группы, имеющие промышленное значение – галит NaCl , сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

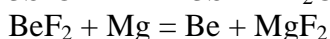
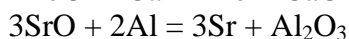
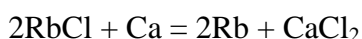


Рубидий принадлежит к рассеянным элементам, своих минералов он не образует. Источником для получения Rb и Cs могут быть природные минерализованные воды.

Элементы IIА группы образуют в природе большие скопления таких минералов, как кальцит CaCO_3 , флюорит CaF_2 , магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, барит BaSO_4 , целестин SrSO_4 .

Получают s-металлы электролизом расплава хлоридов (Li, Na, Be, Mg, Ca) или гидроксидов (K, Na), а также восстановлением в вакууме кальцием из хлоридов (Rb, Cs) или алюминием из оксидов (Sr, Ba).

При электролизе расплавов на катоде выделяется металл ($\text{Me}^+ + \text{e}^- = \text{Me}$, $\text{Me}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Me}^0$), а на аноде – хлор ($2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$) или кислород ($4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Металлотермическое восстановление протекает по уравнениям:



Франций и радий получают путем ядерных реакций, например: ${}^{227}_{89}\text{Ac} - \alpha \rightarrow {}^{223}_{89}\text{Fr}$.

В связи с высокой химической активностью S-металлов, их хранят в герметичной таре, под слоем керосина или масла (за исключением Be, Mg).

Физические свойства

К физическим свойствам металлов относят электрические, механические, оптические, тепловые, а также агрегатное состояние.

В основном физические свойства s-металлов изменяются периодически (табл.1.1, 1.2), хотя и не всегда отчетливо выражены.

S-металлы имеют серебристо-белый цвет, за исключением Cs, имеющего золотисто-жёлтую окраску. Для них характерны низкие температуры плавления, которые равномерно уменьшаются от 181 (Li) до 29 °C (Cs); малая плотность, которая увеличивается от 0,53 (Li) до 1,87 г/см³ (Cs) и высокая удельная электропроводность (в 2,5–12 раз выше, чем у Ca). В кубической гранецентрированной решётке этих металлов наиболее прочная металлическая связь проявляется у атомов Li, что обуславливает его более высокую температуру плавления и низкую электропроводность по сравнению с другими щелочными металлами.

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы имеют большие температуры плавления и плотность по сравнению с щелочными металлами. Это объясняется наиболее прочной металлической связью в их кристаллических решётках. Так как рассматриваемые металлы кристаллизуются в различных типах кристаллических решёток (Be, Mg – в гексагональной, Ca, Sr – в гранецентрированной, Ba – в объёмно-центрированной кубической), то температуры их плавления и плотности изменяются немонотонно. Так, наиболее легкоплавким металлом является Mg (650 °C), наименее – Be (1285 °C), самым лёгкий – Ca (1,54 г/см³), наиболее тяжёлым – Ba (3,76 г/см³). Их твёрдость значительно выше, чем у щелочных металлов (например, бериллий имеет твёрдость стали, но хрупок).

Таблица 1.1

Физические свойства элементов IА– группы



Металл	Радиус иона Э^+ , нм	Плотность, г/см ³	Первый потенциал ионизации $I_{\text{ион.}}$, эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^+ + \text{e}^- = \text{Э}$, В	Тпл., °С	Относительная электропроводность (Hg -1)	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Li	0,076	0,53	5,4	-3,05	452	10,2	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,97
Na	0,102	0,97	5,1	-2,71	371	20,1	2,5	1,01
K	0,138	0,86	4,3	-2,92	337	13,2	2,5	0,91
Rb	0,152	1,53	4,2	-2,53	312	8,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,89
Cs	0,167	1,9	3,9	-2,92	302	4,6	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,86
Fr	0,175	2,2	4,0	-2,92	293	2,1	ради-акт.	0,86

Таблица 1.2

Физические свойства элементов IIА – группы

Металл	Радиус иона Э^+ , нм	Плотность, г/см ³	Первый потенциал ионизации $I_{\text{ион.}}$, эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^+ + \text{e}^- = \text{Э}$, В	Тпл., °С	Относительная электропроводность (Hg -1)	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Be	0,045	1,85	9,3	-1,85	1285	14,3	$6 \cdot 10^{-4}$	1,47
Mg	0,072	1,74	7,6	-2,36	650	20,6	2,40	1,23
Ca	0,100	1,54	6,1	-2,87	839	25,4	2,96	1,04
Sr	0,118	2,63	5,7	-2,89	769	0,05	$4 \cdot 10^{-2}$	0,99
Ba	0,135	3,76	5,2	-2,91	729	1,61	$5 \cdot 10^{-2}$	0,97
Ra	0,144	6,00	5,3	-2,92	700	-	$1 \cdot 10^{-10}$	0,97

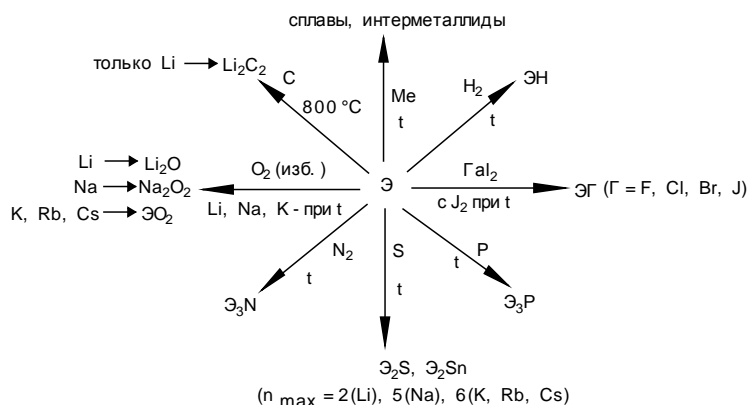
Химические свойства

S–металлы являются одними из наиболее реакционноспособных элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

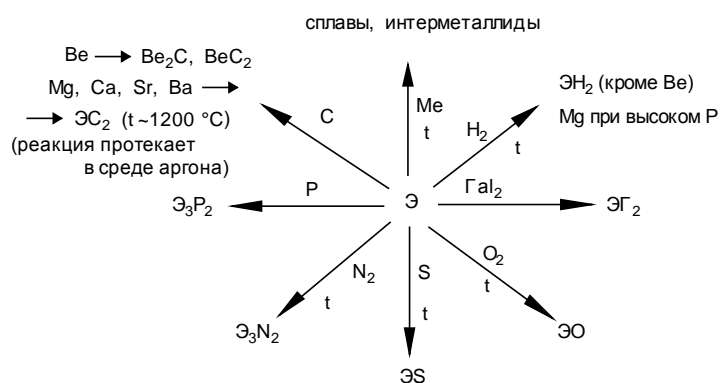
Отношение к неметаллам. В виде простых веществ s – металлы окисляются кислородом воздуха. При этом Rb и Cs воспламеняются при обычных условиях, Na и K – при нагревании, а на поверхности Be и Mg образуются прочные оксидные плёнки BeO и MgO, которые предохраняют их от дальнейшего окисления. Сгорая в кислороде, литий образует оксид – Li₂O, натрий – пероксид Na₂O₂, калий, рубидий и цезий – надпероксиды KO₂, RuO₂, CsO₂, а щелочноземельные металлы – оксиды CaO, SrO, BaO.

В целом, взаимодействие s-металлов с простыми веществами можно отразить следующими схемами:

а) Э – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr



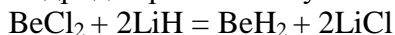
б) Э – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra



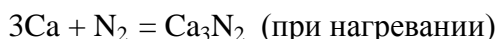
Все металлы, за исключением Be, взаимодействуют с водородом, образуя гидриды:



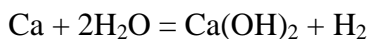
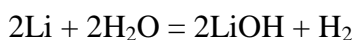
Гидрид бериллия получают по реакции в эфирном растворе:



Эти металлы взаимодействуют также с галогенами, серой и другими неметаллами, образуя соответственно галогениды, сульфиды и т.д. С азотом взаимодействуют Li, Be, Mg и щелочноземельные металлы с образованием нитридов:



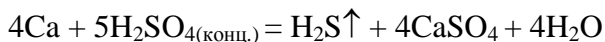
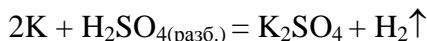
Отношение к воде. В электрохимическом ряду напряжений s-металлы стоят далеко перед водородом и имеют стандартные электродные потенциалы от –3,05 В (Li) до (Be). Наиболее отрицательное значение потенциала среди всех металлов имеет Li, что объясняется малым радиусом иона Li⁺ (0,68 А) и высокой энергией гидратации (500 кДж/моль) в водном растворе. Из положения в ряду напряжений следует, что все металлы взаимодействуют с водой:



При этом натрий плавится, калий – воспламеняется, рубидий и цезий – взрываются, что объясняется выделением значительного количества тепла ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$) при растворении иона Me⁺. В то же время на поверхности бериллия и

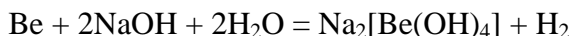
магния образуется защитная оксидная плёнка, которая предохраняет их от взаимодействия с водой. Однако магний с кипящей водой реагирует, так как в этих условиях оксидная плёнка растворяется.

Отношение к кислотам. Все металлы взаимодействуют с разбавленными и концентрированными кислотами:

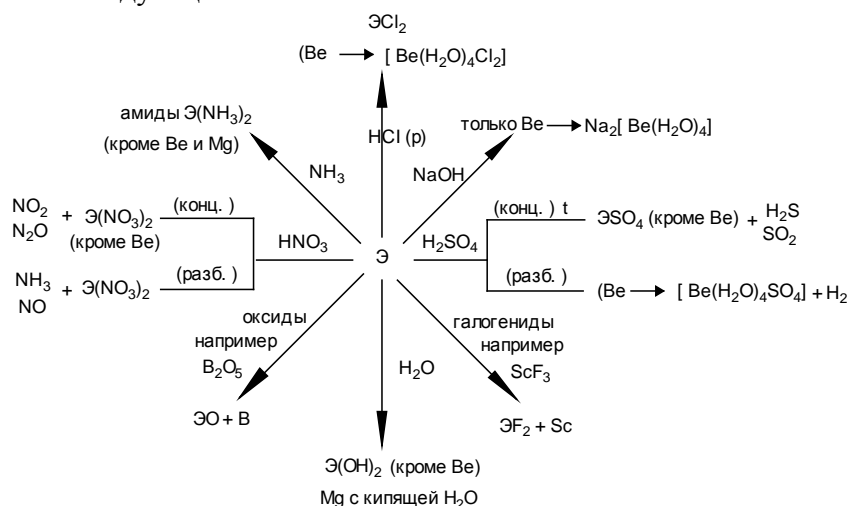


Исключение представляют HF и H₃PO₄ и те металлы, фториды и фосфаты которых малорастворимы в воде (LiF, MgF₂, CaF₂, Li₃PO₄, Ca₃(PO₄)₂ и др.).

Бериллий пассивирует в холодных концентрированных азотной и серной кислотах но, являясь амфотерным металлом, взаимодействует со щелочами, образуя бериллаты:



Так, для металлов ПА – группы реакции с важнейшими соединениями можно показать следующей схемой:



Как следует из представленных схем, s-металлы высокореакционноспособны, являются активными восстановителями.

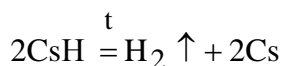
Соединения S-металлов

Во всех устойчивых соединениях степень окисления щелочных металлов +1, а щелочноземельных – +2. Причем большинство неорганических соединений бериллия (II) полимерны и являются белыми кристаллическими веществами.

Гидриды. Это бесцветные твёрдые вещества, имеющие ионную кристаллическую решётку. Исключение составляет BeH₂ и MgH₂, которые занимают промежуточное положение между ионными и ковалентными соединениями и являются полимерами (BeH₂)_n, (MgH₂)_n, в которых мономеры BeH₂ и MgH₂ связаны между собой водородной связью.

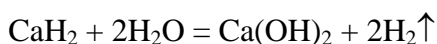
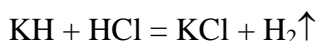
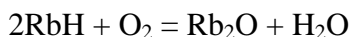
Термическая устойчивость гидридов щелочных металлов уменьшается от LiH к CsH, а среди гидридов щелочноземельных металлов самым устойчивым является CaH₂.

При нагревании ионных гидридов, до температуры их синтеза, происходит их разложение:



Гидриды содержат анион H^- , определяющий их восстановительные свойства. Химическая (восстановительная) активность ионных гидридов возрастает с увеличением относительной атомной массы металла, т.е. в ряду $\text{LiH} \rightarrow \text{CsH}$ и $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$

Все ионные гидриды получают при прямом взаимодействии металла с водородом. Являясь восстановителями, гидриды легко окисляются кислородом, водой, галогенами и др.



Оксиды. Это твёрдые термически устойчивые вещества с ионной кристаллической решёткой, с очень высокими и сравнительно близкими по величинам температурам плавления (для Be, Mg и щелочноземельных элементов): 2 825 °C у MgO и 2 650 °C у SrO (кроме BaO).

Оксиды IA группы получают косвенным путём (кроме Li_2O), оксиды металлов IIA группы – непосредственно:

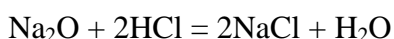


Оксиды практически не проявляют окислительных свойств и не восстанавливаются водородом ($\Delta G^0_r > 0$).

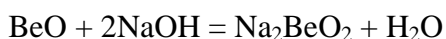
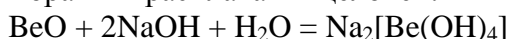
Все оксиды за исключением BeO и MgO энергично взаимодействуют с водой:



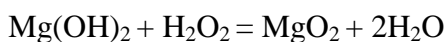
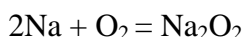
а также с кислотами:



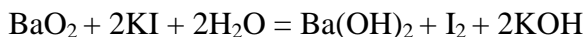
Оксид бериллия проявляет амфотерные свойства и взаимодействует при нагревании с растворами и расплавами щелочей:



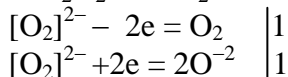
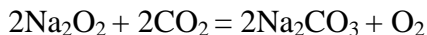
Пероксиды. Это твёрдые кристаллические вещества, являющиеся солями пероксида водорода H_2O_2 . Их получают окислением кислородом металла (Na_2O_2) – для IA группы или оксида (BaO_2) для IIA группы, а также действием пероксида водорода на гидроксиды:



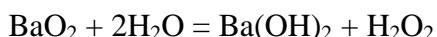
Пероксиды являются сильными окислителями, так как содержат диамагнитный ион $[\text{O}_2]^{2-}$, отличающийся от молекул O_2 наличием двух электронов на разрыхляющей π -орбитали, который, в силу этого, менее устойчив, чем молекулы O_2 :



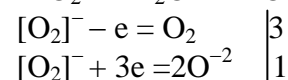
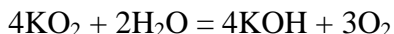
В то же время пероксиды могут проявлять восстановительные свойства и диспропорционировать:



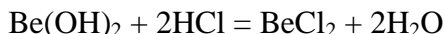
При растворении в воде пероксиды (Na_2O_2 , BaO_2) подвергаются практически полному гидролизу, так как кислотные свойства H_2O_2 выражены очень слабо:



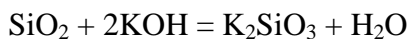
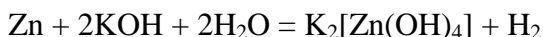
Надпероксиды щелочных металлов. Это твердые вещества, являются сильными окислителями и разлагаются под действием воды, влажного воздуха, разбавленных кислот с выделением кислорода, например:



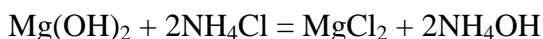
Гидроксиды. Для щелочных и щелочно-земельных металлов это сильные основания, гидроксид магния – слабое основание, гидроксид бериллия – амфотерен, т.е., в целом, основные свойства усиливаются от LiOH к FrOH и от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Все гидроксиды – твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, за исключением LiOH , $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Они взаимодействуют с кислотами, а $\text{Be}(\text{OH})_2$ и со щелочами:



Гидроксиды щелочных металлов, а также Ca , Sr и Ba – щелочи – взаимодействуют с амфотерными металлами, их оксидами, а также с неметаллами и их оксидами, например:



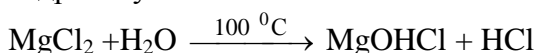
Следует отметить, что гидроксид магния растворяется в воде в присутствии солей аммония, вследствие образования более слабого основания – гидроксида аммония:



Соли. Для s-металлов они делятся на средние (NaCl , K_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и т.д.), кислые (KHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и т.д.) и двойные (KLiSO_4 , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ и т.д.).

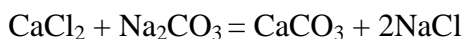
В средних солях тип связи преимущественно ионный, кислые соли имеют сложное строение и содержат ионы, в которых анионы, например SO_4^{2-} , HSO_4^- и другие, связаны между собой водородными связями.

Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, а многие соли металлов II подгруппы малорастворимы в воде. Соли бериллия и магния в водном растворе подвергаются гидролизу:

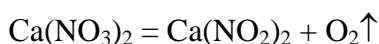
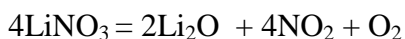


В двойных солях осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие. Следует отметить, что в галогенидах бериллия (BeCl_3 , BeF_2 и т.д.) преобладает ковалентная связь, обусловленная *sp*-гибридными орбиталями атома Be.

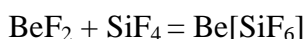
Присутствие в воде ионов магния и кальция в виде гидрокарбонатов обуславливает её временную жёсткость, устраняемую химическим путём:



Следует отметить существенное отличие свойств солей лития и бериллия от солей основных s-металлов. Так, кислородсодержащие соли лития при нагревании разлагаются с образованием оксида, а соли остальных щелочных металлов с образованием других солей, например:



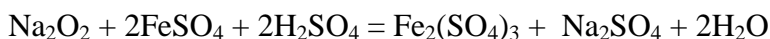
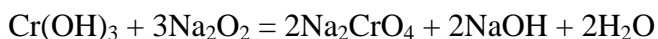
Галогениды бериллия, в отличие от галогенидов магния и щелочноземельных металлов обладают амфотерными свойствами:



Окислительно-восстановительные свойства соединений

Соединения s-металлов проявляются восстановительные (гидриды) и окислительные (пероксиды и надпероксиды) свойства.

В металлургической практике применяются пероксиды: Na_2O_2 , CaO_2 , SrO_2 , BaO_2 , которые в основном используются как окислители. Например:



Применение

Рассмотренные выше элементы и их соединения играют колоссальную роль в народном хозяйстве, составляя арсенал современной и грядущей техники. Элементы – Li, Mg, Be, Ca, Na, Sr, K, Cs – относятся к стратегически важным.

Литий и бериллий используются в термоядерной энергетике, бериллий – служит в качестве отражателя и замедлителя нейтронов. Cs – в двигателях ракет; Be, Mg, и Li – при производстве специальных сплавов для авиаракетной и космической промышленности. Бериллиевая бронза сплав Cu–Be, содержащая около 25 % Be, обладает твердостью стали и высокой коррозионной стойкостью. Из нее изготавливают пружины и другие упругие элементы приборов и устройств.

Производство лития в мире сильно выросло в последние годы в связи с тем, что его добавка в криолит – глиноземный электролит алюминиевого производства повышает его электропроводимость и позволяет уменьшить удельный расход электроэнергии при производстве алюминия. Кроме того, литий стал широко использоваться в литиевых миниатюрных батарейках для электронных часов и радиоэлектроники.

S-металлы используются в металлургии для получения некоторых металлов (Ti, Zr, Nb, Ta) металлургическим способом. Из соединений щелочных металлов наиболее применение находят – NaCl (электролитическое получение NaOH и Cl_2), NaHCO_3 (пищевая промышленность), Na_2CO_3 (производство глинозема Al_2O_3 , стекла, мыла), NaOH (получение глинозема, вискозы, очистка нефтепродуктов, гидрометаллургия многих металлов), Na_2SO_4 (производство стекла), KNO_3 (производство удобрений, дымного пороха).

Бериллий, легко реагирующий со всеми газами, в электровакуумных приборах служит в качестве *геттера* – поглотителя газов. BeO и MgO необходимы при производстве огнеупорных материалов, ими футурируют (покрывают) стенки высокотемпературных печей.

Большинство солей бария (кроме BaSO_4) относятся к сильно токсичным веществам, нервным и мышечным ядам. Очень токсичны соединения бериллия, обладающие канцерогенным действием.

Вопросы и упражнения

1. Объясните причину немоного изменения температуры плавления щелочноземельных металлов.

2. В чем причина высокой температуры плавления лития по сравнению с другими щелочными металлами?

3. Охарактеризуйте устойчивость оксидов s-металлов по величинам $\Delta H^\circ_f, 298$, кДж/моль

	MgO	CaO	SrO	BaO
$\Delta H^\circ_f, 298$, кДж/моль	–601	–6,36	–604	–583

4. Почему электродный потенциал лития имеет наиболее отрицательное значение среди щелочных металлов?

5. Докажите диагональное сходство химических свойств атомов бериллия – алюминия, мотивируя уравнениями реакций.

6. Напишите уравнения реакций, получения нитрида, карбида, гидрида, силицида, пероксида, оксида натрия. Какие продукты образуются при их взаимодействии с водой?

7. Почему гидроксид магния растворяется в воде в присутствии хлорида аммония?

8. Почему гидриды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют восстановительные свойства?

9. Почему раствор хлорида бериллия имеет кислую среду?

10. В чем отличие электродных процессов при электролизе раствора и расплава хлорида натрия?

11. *Оцените верность утверждения:* При взаимодействии пероксида натрия с водой выделяется кислород, так как процесс гидролиза соли сопровождается окислительно-восстановительной реакцией.

12. Металлический натрий применяется в металлургической практике для восстановления тантала из гептафторидотанталата (V) натрия. Напишите соответствующее уравнение реакции.

После изучения главы Вы должны:

Знать:

- а) физические свойства s-элементов;
- б) химические свойства s-элементов;
- в) закономерности изменения кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов s-элементов;
- г) закономерности изменения металлических свойств s-элементов;
- д) поведение бинарных соединений (гидридов, пероксидов, нитридов, сульфидов, хлоридов) в воде.

Уметь:

- е) составлять электронные и электронографические формулы атомов s-элементов;
- ё) сопоставлять основные свойства гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов;
- ж) записывать уравнения реакций взаимодействия простых веществ s-элементов с неметаллами, водой, кислотами;
- з) определять роль соединений s-элементов в окислительно-восстановительных реакциях.

Проверь себя!

1. На поверхности какого металла образуется прочная оксидная пленка?
1) Na 2) Be 3) K 4) Ca 5) Sr
2. Оксиды щелочных металлов получают косвенным путем, кроме оксида _____.
3. Металл, оксид которого нерастворим в воде:
1) Be 2) Mg 3) Ca 4) Na 5) Li
4. Название соединений, являющихся солями H_2O_2 ____.
5. Элемент II A подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева оксид которого проявляет амфотерные свойства _____.
6. Сильные окислительные свойства проявляет:
1) пероксид натрия 3) гидрид бария
2) оксид натрия 4) нитрид кальция
7. Гидроксид, который растворяется в воде в присутствии солей аммония:
1) $Ca(OH)_2$ 3) $Mg(OH)_2$
2) NaOH 4) $Be(OH)_2$
8. Соединение, которое в воде выделяет кислород ...
1) Na_2O_2 2) KO_2 3) CaH_2 4) Li_2O
9. Слабые основные свойства проявляет гидроксид:
1) $Mg(OH)_2$ 3) NaOH
2) LiOH 4) $Be(OH)_2$
10. Нерастворимые в воде гидроксиды:
1) LiOH 3) $Ca(OH)_2$
2) $Be(OH)_2$ 4) $Mg(OH)_2$
11. Установите соответствие между формулами веществ и их свойствами:

СВОЙСТВА	ВЕЩЕСТВА
1) Окислительные	а) Na_2O_2 , KO_2 , BaO_2
2) Восстановительные	б) NaH, Ca, BaH_2
	в) K_3N , NaH, CaO_2
	г) Li, NaOH, $Be(OH)_2$

Ответ: 1 - ..., 2 -

12. В холодной концентрированной азотной и серной кислотах пассивирует _____, взаимодействуя со щелочами.



13. Схема уравнения реакций, одним из продуктов которых водород:
1) $\text{RbH} + \text{O}_2 \rightarrow$ 3) $\text{NaN} + \text{HCl} \rightarrow$
2) $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 4) $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
14. Гидриды, которые являются полимерами:
1) NaN 2) CaH_2 3) BeH_2 4) MgH_2
15. Металлы, для получения которых металлотермическим способом используются s-металлы:
1) Ti 2) Zr 3) Cu 4) Nb 5) Ta
16. Металл, который добавляют в криолит в алюминиевом производстве _____.
17. *Оцените верность утверждения:* основные свойства гидроксидов в ряду от LiOH к CsOH уменьшаются, так как возрастает радиус атома, а полярность связи O-H усиливается.
- Ответы:** 1-2; 2- Li ; 3- 1; 4- пероксиды; 5- Be ; 6-1; 7-3; 8-2; 9-1; 10-1,2,4; 11- (1-а и 2-б); 12- Be , 13-2,3; 14- 3,4; 15-1,2,4,5; 16- Li ; 17 - неверно.

ГЛАВА 2. ХИМИЯ P – МЕТАЛЛОВ

Элементы, для которых валентными являются s - и p - электроны внешнего уровня, называют p -элементами. Большая часть p -элементов относится к неметаллам. Металлические свойства сохраняются только у 9 элементов, причем элементы германий и сурьму можно лишь условно рассматривать как металлы, поскольку им характерны многие неметаллические свойства. Указанные p -металлы имеют конфигурацию валентного слоя $\dots ns^2 np^{1-3}$, где $n = 3 \div 6$.

Группы: III A	IVA	VA	
$n = 3$ Al			Увеличение радиуса атомов
$n = 4$ Ga	Ge		Уменьшение энергии ионизации
$n = 5$ In	Sn	Sb	Усиление металлических свойств
$n = 6$ Tl	Pb	Bi	
Уменьшение радиуса атомов Ослабление металлических свойств			↓ →

В периодах слева направо атомные и ионные радиусы p -металлов по мере увеличения заряда ядра уменьшаются, энергия ионизации возрастает, металлические свойства ослабевают. В группах радиусы атомов и однотипных ионов закономерно увеличиваются. Энергия ионизации при переходе к bp -элементам уменьшается, т.к. по мере возрастания числа электронных слоев усиливается экранирование заряда ядер электронами, предшествующими внешним электронам. С увеличением порядкового номера p -элементов в группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

P -металлы, как правило, проявляют переменную степень окисления, причем в четных группах она четная, а в нечетных – нечетная. Так, у атомов Sb и Bi +3 и +5. При переходе от 3A – к 5A – группе высшая степень окисления p -металлов становится менее устойчивой, что объясняется увеличением энергетического различия между s - и p -орбиталями внешнего слоя атома и, уменьшением возможности участия в образовании химической связи внешних s - электронов.

В подгруппах с ростом порядкового номера устойчивость высшей степени окисления уменьшается. Так, в 3A – подгруппе характерной степенью окисления атома In является +3, а атома Tl +1; в 4A - подгруппе у атома Sn +4, а у атома Pb +2; в 5A – подгруппе у атома Sb +5, у атома Bi +3. Это также связано с уменьшением возможности участия в образовании химической связи s – электронов.

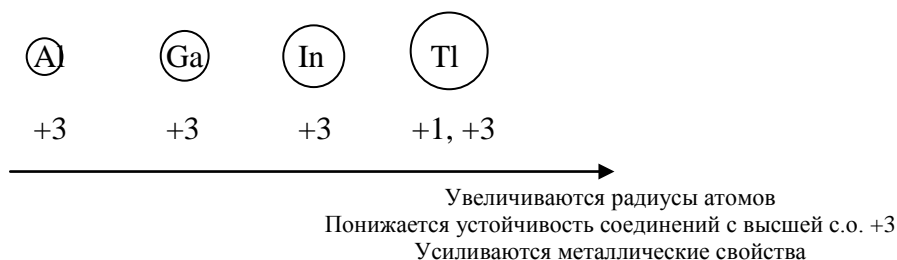
В отличие от s -, d - и f - металлов, которые проявляют только восстановительные свойства, p -металлы могут являться и окислителями, т.е. проявляют свойства неметаллов. Так, атомы Ge, Sn и Pb имеют низшую степень окисления (–4), атомы Sb и Bi (–3). Устойчивость отрицательной степени окисления в группах сверху вниз уменьшается, поскольку металлические свойства элементов усиливаются.

Особенностью p -металлов является то, что различия в свойствах соседних элементов как внутри группы, так и по периоду выражены значительно сильнее, чем у s -элементов.



2.1. Элементы IIIA – группы

К металлам IIIA группы относятся алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl). Атомы этих элементов имеют по три валентных электрона (ns^2np^1). В невозбужденном состоянии неспарен только один p -электрон, в возбужденном – три электрона. Соответственно эти элементы могут проявлять степени окисления +1 и +3, однако с увеличением радиуса атома участие s^2 -электронов в образовании связей уменьшается. Особенно инертна электронная пара $6s^2$ (Tl $6s^26p^1$), поэтому таллий в соединениях обычно проявляет степень окисления +1.



Элементы Ga, In, Tl по химическим свойствам ближе к алюминию, хотя щелочи не действуют на Tl.

Распространение в природе и получение

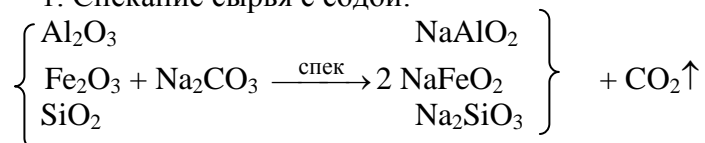
В свободном состоянии элементы IIIA группы в природе не встречаются. Наиболее распространенным из них является алюминий (8 масс.%), он занимает третье место по распространенности после кислорода и кремния и первое место среди металлов. Алюминий образует в природе многочисленные алюмосиликаты, часто очень сложного состава $K(AlSi_3O_8)$ – ортоклаз, $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ – каолин, $(Na,K)(AlSiO_4)$ – нефелин, $K[Al_3(OH)_6(SiO_4)_2]$ – алунит. При выветривании алюмосиликатов образуются бокситы – $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Около 50 % мировых запасов бокситов сосредоточено в Австралии, 26 % - в Африке.

У нас в стране отсутствуют высококачественные бокситы, поэтому алюминиевая промышленность стала использовать нефелины и алуниты. Галлий, индий и таллий – редкие и рассеянные элементы. Они встречаются в виде примесей к природным соединениям Zn, Pb, Fe, Cu и Al. Известен минерал галит – $CuGaS_2$.

Основой для производства Al является искусственно получаемый продукт – глинозем, технология производства которого целиком определяется используемым сырьем – бокситовым или нефелиновым.

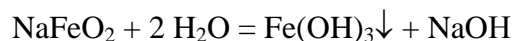
Бокситы обычно вскрывают раствором едкого натра по методу Байера при 200–220 °C, комплексную переработку нефелинов осуществляют спеканием с содой или известняком при $t \sim 1200$ °C. Одной из технологий переработки бокситов является технология Байера. Одна из принципиальных схем:

1. Спекание сырья с содой:

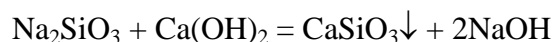


2. Выщелачивание спека водой:

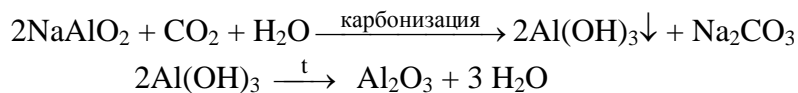




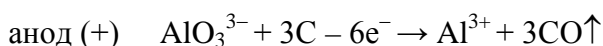
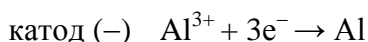
3. Обработка известковым молоком в автоклаве:



После отделения путем фильтрации Fe и Si осаждают из раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$:

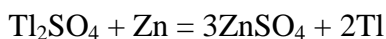
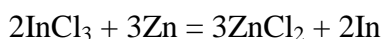


Алюминий получают электролизом расплава глинозема Al_2O_3 в криолите Na_3AlF_6 , с содержанием глинозема 6–8 % при температуре 950 °С. Для увеличения электропроводности и снижения температуры плавления ($T_{\text{пл.}} \text{Al}_2\text{O}_3 = 2050 \text{ }^\circ\text{C}$) к расплаву добавляют соли AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 . При этом сам жидкий алюминий является катодом и собирается на дне ванны, в то время как угольный анод, вертикально опущенный в расплав, выгорает до смеси оксидов углерода. Сила тока в электролизере достигает 80 – 150 кА при напряжении 4–5 В. Сложные реакции, протекающие на электродах, можно представить следующим образом:



Производство Al – энергетически емкий процесс. Добавление к электролиту LiF, LiCl позволяет повысить производительность электролизеров, снизить расход электроэнергии, анодной массы, понизить температуру расплава электролита.

Галлий получают из бокситов при производстве алюминия в виде $\text{Ga}(\text{OH})_3$, а In и Tl из руд цветных металлов (Zn, Pb, Cu, Fe). Их отходы выщелачивают кислотами, затем экстрагируют и выделяют цементацией или электролизом:



Галлий выделяют электролизом из щелочных расплавах $\text{Ga}(\text{OH})_3$ на ртутном катоде, In – при электролизе расплава InCl_3 , а также цементацией алюминием на амальгаме.

Физические свойства

Физические свойства элементов подгруппы алюминия представлены в [табл.2.1](#).

Алюминий, галлий, индий и таллий – серебристо белые, сравнительно мягкие и пластичные металлы. In и Tl легко режутся ножом. Плотность металлов возрастает от Al к Tl. Галлий имеет самую низкую температуру плавления (30 °С) и наибольшую твердость ([табл.2.1](#)).



Таблица 2.1

Некоторые физико-химические свойства атомов элементов IIIA группы

Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	Первый потенциал ионизации, эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Э}$	Т. пл., °С	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Al	0,143	2,7	5,99	-1,66	660	8	1,47
Ga	0,139	5,9	6,00	-0,52	30	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,89
In	0,166	7,3	5,79	-0,32	156,4	$1 \cdot 10^{-5}$	1,49
Tl	0,171	11,9	6,11	-0,34	304	$3 \cdot 10^{-4}$	1,44

Особенностью его является широкий температурный диапазон жидкого состояния: от 30 до 2 237 °С. Это связано с тем, что молекула жидкости состоит из двух атомов (Ga_2), а пар – одноатомен. Разрыв связи в молекуле Ga_2 требует больших затрат энергии. Наибольшей электропроводностью отличается алюминий (60 % от электропроводности меди).

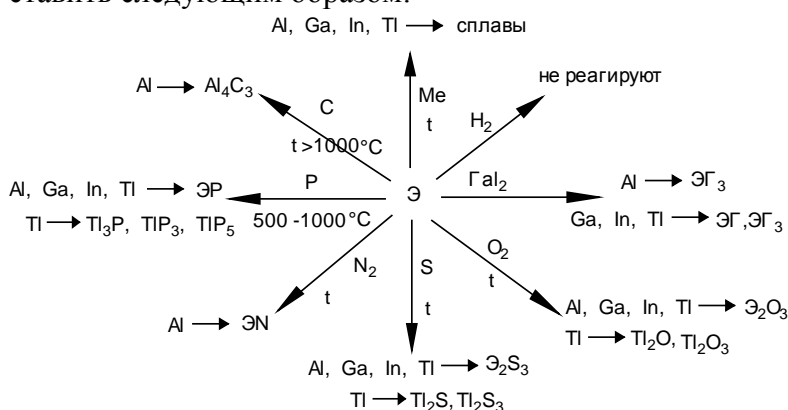
Химические свойства

Металлы IIIA группы довольно активные элементы с такими кислотно-основными свойствами:



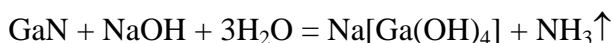
Al – типично амфотерный, химически активный металл, однако в обычных условиях его активность несколько снижена из-за наличия тонкой пленки оксида (10^{-5} мм).

Отношение к неметаллам. На воздухе Ga и In тоже покрываются оксидной пленкой, Tl окисляется медленно, поэтому с неметаллами (кроме галогенов) эти элементы реагируют при нагревании. Схематично взаимодействие с простыми веществами можно представить следующим образом:



Все элементы рассматриваемой группы образуют с серой соли состава $\text{Э}_2\text{S}_3$, таллий образует Tl_2S . Соединения Al_2S_3 и Ga_2S_3 полностью гидролизуются в водном растворе; In_2S_3 и Tl_2S_3 не взаимодействуют с водой и разбавленными кислотами.

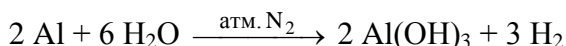
Нитриды состава ЭН известны для Al, Ga и In. Это твердые кристаллические вещества кислотного характера, разлагаются щелочами:



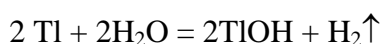
С фосфором *p*-элементы IIIA группы образуют фосфиды ЭР, обладающие полупроводниковыми свойствами. AlP, GaP и InP гидролизуются :



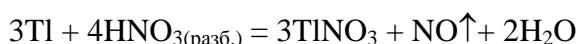
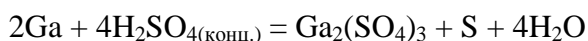
Отношение к воде и кислотам. В электрохимическом ряду напряжений Al, Ga, In, Tl находятся до водорода (Mg...Al...Mn...Ga...Cd...In...Tl...H...), но с водой не реагируют, образуя в первый момент оксид. При его удалении реакция протекает:



Tl медленно взаимодействует на воздухе:

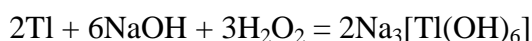
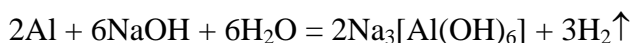


Имея отрицательные электродные потенциалы, *p*-металлы IIIA группы растворяются в кислотах – неокислителях ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$, HCl) с выделением водорода. Tl со временем пассивируется, образуя нерастворимые TlCl и Tl_2SO_4 . Все рассматриваемые металлы кроме Al растворяются при обычных условиях в HNO_3 и $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$. Например:

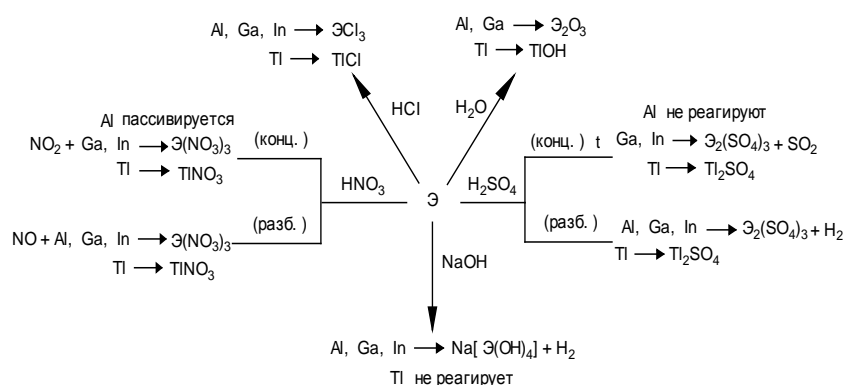


Оксидная пленка Al уплотняется и взаимодействие не происходит.

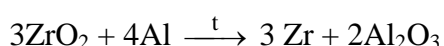
Отношение к щелочам. Обладая амфотерными свойствами, Al и Ga растворяются в щелочах с образованием гидроксиалюминатов, гидроксигаллатов. In и Tl реагируют в присутствии сильных окислителей:



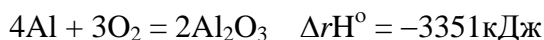
Химическую активность рассматриваемых элементов кратко можно представить следующим образом:



Восстановление металлов из оксидов при действии алюминия – это способ получения металлов в лаборатории (Mn, Cr, W, V, Zr и др.) и в ряде случаев в промышленности (получение Ca, Sr, Ba и др.). Алумотермия была предложена Н.Н. Бекетовым в середине XIX века.



Возможность такого восстановления основана на большом химическом сродстве алюминия к кислороду. Взаимодействие порошкообразного алюминия с кислородом сопровождается выделением большого количества тепла:



При горении смеси, состоящей из 75% алюминиевого порошка и 25 % Fe_3O_4 (термита) развивается температура около 2400 °С.

Соединения металлов

Простейшими из многочисленных бинарных соединений р-элементов III A группы являются оксиды.

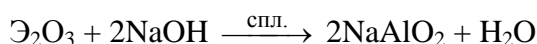
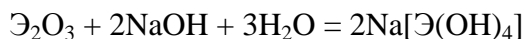
Оксиды. Существуют оксиды состава $\text{Э}_2\text{O}_3$, которые образуются непосредственным взаимодействием Al, Ga, In с кислородом, Tl образует оксид Tl_2O . Кислотно-основный характер оксидов и их устойчивость по группе изменяется следующим образом:

Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3	Tl_2O				
бел.	бел.	желт.	корич.	черн.				
амф.	амф.	амф.(осн.)	осн.	осн.	$\Delta G_{f,298}^\circ$	-576,4	-996	-837
-318								
кДж/моль								
Устойчивость уменьшается								
Основные свойства растут								

Tl_2O_3 образуется косвенным путем из соединений Tl(III) и окислением Tl_2O озоном. При 100 °С Tl_2O_3 разрушается с выделением O_2 .

Al_2O_3 известен в нескольких модификациях. Наиболее устойчив в обычных условиях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в природе это минерал *корунд*. По твердости он уступает лишь алмазу, что объясняется высокой прочностью связи Al–O–Al и плотной кристаллической структурой (атомно-ковалентная решетка). Примеси других металлов придают окраску корунду: красный рубин – примесь Cr (III), синий сапфир – примесь Ti(III) и Fe (III).

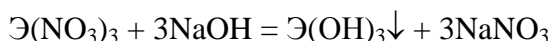
Кристаллические модификации Al_2O_3 химически очень стойки, не взаимодействуют с водой и кислотами. Щелочами разрушаются лишь при длительном нагревании. Остальные оксиды растворяются в кислотах, а проявляя амфотерный характер (кроме Tl_2O_3) растворяются и в щелочах. Все $\text{Э}_2\text{O}_3$ в воде нерастворимы, кроме основного Tl_2O , образующего с водой щелочь TlOH :



Гидроксиды. Для всех элементов подгруппы алюминия характерны гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$, а для таллия – TlOH . Кислотно-основные свойства их таковы:

$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{Tl}(\text{OH})_3$	TlOH
бел.	бел.	бел.	красно-корич.	черн.
амф.	амф.	амф.(осн.)	осн.	щелочь

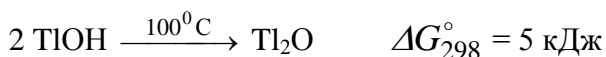
Гидроксиды получают осаждением щелочами из растворимых солей соответствующих металлов:



Нерастворимые в воде гидроксиды Al, Ga, In, Tl, при температурах около 100 °С легко теряют воду:



Легко обезвоживается также TlOH:



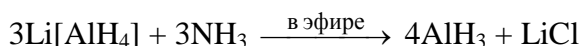
Вследствие амфотерности гидроксиды Al, Ga, In реагируют со щелочами с образованием алюминатов, галлатов, индатов:



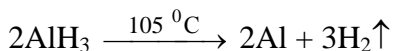
Кроме координационного числа 4 (sp^3 – гибридизация) рассматриваемые элементы могут проявлять более высокие координационные числа. Типично для них к.ч. = 6 (sp^3d^2 – гибридизация), например, в анионе $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

По некоторым признакам соединения Tl^+ напоминают соединения щелочных металлов – радиусы ионов Tl^+ и Rb^+ одинаковы, их гидроксиды – щелочи, для них нехарактерно комплексообразование. Однако низкая термическая устойчивость гидроксидов, малая растворимость однотипных солей и некоторые другие особенности сближают по свойствам ионы Tl^+ и Ag^+ .

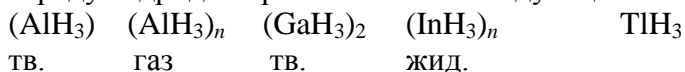
Гидриды. Гидриды алюминия, галлия, индия – полимерные соединения состава $(\text{ЭH}_3)_n$. Получают гидриды косвенным путем:



Они легко разлагаются и обладают преимущественно кислотными свойствами:

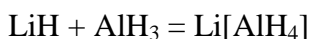


В ряду гидридов прослеживается следующее изменение свойств:

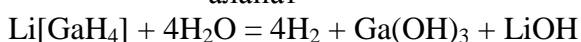


Кислотные свойства, устойчивость уменьшается

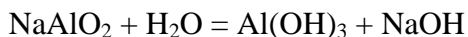
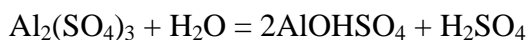
Несколько более устойчивы гидриды s-металлов IA группы, которые легко гидролизуются (иногда со взрывом):



аланат



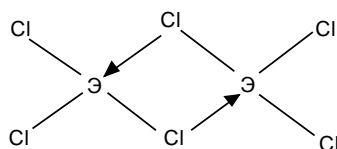
Соли. Известны много солей Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , большинство из которых хорошо растворимы в воде. Ионы Ga^{3+} и In^{3+} бесцветны, Tl^{3+} имеет светло-желтую окраску. Все соли рассматриваемых элементов (Э^{3+}) подвержены гидролизу:



Соли Tl^+ в водном растворе не гидролизуются.

Все элементы рассматриваемой группы образуют галогениды типа ЭГ_3 , являющиеся солями. Это твердые, легкоплавкие вещества, кислотного характера. Все галогениды (кроме фторидов) растворимы в воде, при этом подвергаются гидролизу, который ослабляется в ряду $\text{AlГ}_3 - \text{TlГ}_3$.

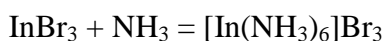
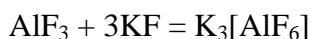
Пары хлоридов Al, Ga, In и Tl являются димерами состава $\text{Э}_2\text{Cl}_6$ и следующего строения:



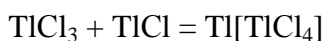
Образование димеров объясняется стремлением атомов, имеющих вакантную p -орбиталь, к завершению октета электронов – ns^2np^6 .

В ряду галогенидов p -элементов IIIA группы термическая устойчивость уменьшается от ЭF_3 к ЭI_3 . Так, иодид Tl разлагается при 40°C : $\text{TlI}_3 = \text{I}_2 + \text{TlI}$.

Проявляя кислотные свойства галогениды склонны к комплексообразованию. Более устойчивы комплексы с октаэдрическим расположением связей (к.ч. = 6):



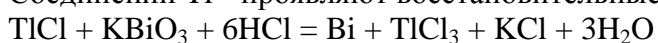
Кристаллы галогенидов Tl^+ (TlF , TlCl , TlBr , TlI) основны, имеют ионную структуру и, в водном растворе не гидролизуются. Таллий образует смешанные галогениды, причем ион Tl^+ переходит во внешнюю сферу:



Окислительно-восстановительные свойства

Все оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ (для Ga, In, Tl) проявляют окислительные свойства, но лишь Tl_2O_3 является сильным окислителем: $\text{Tl}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t} \text{Tl}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$.

Соединений Tl^+ проявляют восстановительные свойства:



Для таллия (I) известны многочисленные соединения, производные же галлия (I) и индия (I) неустойчивы и являются сильными восстановителями.

Применение

Элементы IIIA группы и их соединения – компоненты многих современных материалов. Алюминий основа легких сплавов, его применяют для производства фольги, проволоки, различных емкостей, в алюмотермии. Очень важным является применение Al для алитирования – насыщения поверхности стальных или чугуновых изделий алюминием при 900 °С. Соединения Al_2O_3 и AlN применяют в огнеупорных диэлектриках и конденсаторах, в производстве специальных стекол, керамике, огнестойких покрытий.

Корунд служит абразивным материалом, $Al_2(SO_4)_3$ применяют для очистки воды, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – для дубления кожи, при окраске тканей, AlH_3 – компонент твердого ракетного топлива.

Использование Ga, In и Tl связано с радиоэлектроникой, полупроводниковой промышленностью. Соединения GaP и GaAs – высокотемпературные полупроводниковые материалы. Легкоплавкие сплавы на основе галлия находят применение в терморегуляторах и высокотемпературных термометрах. Сплавы, содержащие индий, применяют в качестве припоев для соединения металлов, стекла и керамики. Из индия изготавливают высококачественные зеркала прожекторов.

Наибольшая часть добываемого таллия применяется в электронике, использующей ИФ – излучение. Монокристаллы TlBr и TlI используют в приборах для обнаружения теплового излучения, Tl_2S – для изготовления фотоэлементов.

Вопросы и упражнения

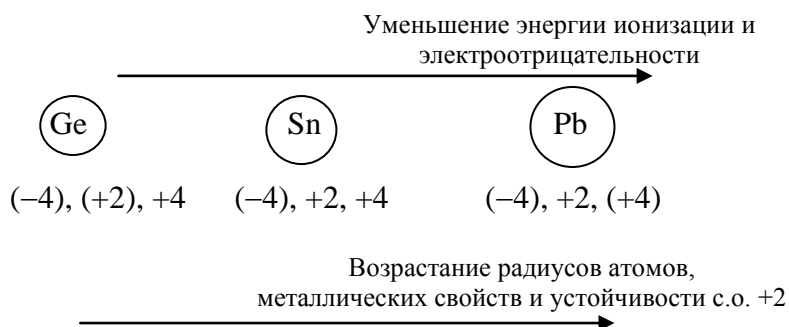
1. Напишите электронно-графическую формулу иона Al^{3+} и покажите вакантные орбитали, которые участвуют в образовании донорно-акцепторной связи в молекулах Al_2Cl_6 и $NaAlF_6$.
2. Определите, может ли самопроизвольно протекать при 298 К и 1000 К процесс $WO_3 + 2Al = W + Al_2O_3$?
3. Почему Al_2S_3 получают прямым синтезом алюминия и серы, а не из водного раствора?
4. Почему алюминий вытесняет водород из воды только в щелочном растворе? Напишите уравнение соответствующей реакции.
5. При пропускании CO_2 через растворы алюмината калия выпадает осадок $Al(OH)_3$. О каких свойствах алюминиевой кислоты это свидетельствует? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.
6. Объясните, почему таллий, в отличие от алюминия, взаимодействует с водой, хотя его электродный потенциал (–0,71 В) менее отрицателен по сравнению с электродным потенциалом алюминия (–1,66 В)?
7. *Оцените верность утверждения:* для таллия устойчивы соединения в степени окисления (I), в то время как производные галлия (I) и индия (I) неустойчивы и являются сильными восстановителями.
8. Определите массовые доли оксида алюминия и алюминия в нефелине, если он не содержит примесей и если содержит 12 % примесей
9. Опишите возможные варианты селективного разделения смеси меди и алюминия, если у вас имеются реактивы: азотная, соляная, серная кислоты, гидроксид натрия.

10. При действии на смесь меди и алюминия массой 20 г избытком соляной кислоты выделилось 5,6 л газа (н.у.). Определить массовые доли металлов в смеси.

2.2. Элементы IVA группы

К металлам IVA группы относятся германий Ge, олово Sn, свинец Pb, причем Ge условно, так как проявляет и неметаллические свойства.

Германий Ge, олово и Sn и свинец Pb - полные электронные аналоги с конфигурацией валентных электронов ns^2np^2 . Для них характерны степени окисления (II) и (IV), возможна (– 4). В ряду Ge – Sn – Pb участие в образовании химических связей внешней s-электронной пары уменьшается и, как следствие этого, для атома Pb становится более устойчивой низшая положительная степень окисления (II). В этом же направлении с увеличением порядковых номеров элементов радиусы атомов закономерно возрастают, энергия ионизации и электроотрицательность снижаются (табл. 2.2):



Скобками выделены наименее устойчивые степени окисления.

Таблица 2.2

Некоторые физико-химические свойства атомов элементов IVA группы

Элемент	R _{нм} ат.,	Первый J _{ион.} , эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Э}, \text{В}$	T пл., °C	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Ge	0,139	7,90	+ 0,25	937	$7 \cdot 10^{-4}$	2,02
Sn	0,162	7,34	– 0,14	231,9	$4 \cdot 10^{-3}$	1,72
Pb	0,175	7,42	– 0,13	327,4	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,55

Распространение в природе и получение

Радиусы атомов Si и Ge очень близки, что сказывается на свойствах и распространении германия в природе.

Германий – это редкий и рассеянный элемент, который собственных руд не образует. Он всегда сопровождает кремний в его минералах (радиусы атомов Si и Ge очень близки). Концентрируется германий в каменных углях (до 1 вес, %) и сопутствует элементам Zn, Pb, Cu, Al.

Источником получения олова служит минерал касситерит SnO_2 (оловянный камень).



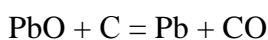
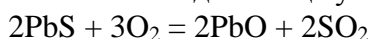
Важнейшими рудами, содержащими свинец, являются свинцовый блеск, или галенит PbS , англезит PbSO_4 , белая свинцовая руда, или церуссит PbCO_3 . Свинец как конечный продукт радиоактивного распада U и Th содержится в урановых и горючих минералах.

Германий получают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, из отходов коксохимического производства и некоторых видов угля. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в GeO_2 и затем восстанавливают водородом при 700°C : $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$.

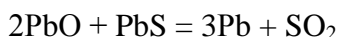
Олово извлекают из оловянного камня путем восстановления углем: $\text{SnO}_2 + 2\text{C} = \text{Sn} + 2\text{CO}$.

Большое значение имеет регенерация (обратное получение) олова за счет растворения его покрытий на железе (старые консервные банки) в щелочах и последующего выделения Sn из раствора путем электролиза.

Свинец получают путем обжига галенита при доступе воздуха с последующим восстановлением оксида свинца углем:



При этом частично осуществляется такой процесс:

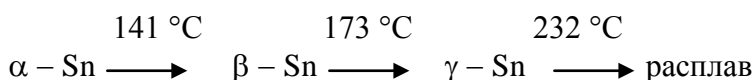


Получение более чистых металлов осуществляется электролитическим рафинированием расплава, а германия – зонной плавкой.

Физические свойства

Германий представляет собой вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском. Внешне он похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку. По свойствам занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами, похож на кремний, обладает полупроводниковыми свойствами ($\Delta E = 0,78 \text{ эВ}$).

Олово – серебристо-белый металл, в свободном виде известен в трех аллотропных модификациях: β – форма (белое олово) с плотностью $7,3 \text{ г/см}^3$, α –форма (серое олово) с плотностью $5,75 \text{ г/см}^3$ и γ –форма (хрупкая модификация):



Белое олово очень пластично, мягче Au , но тверже Pb , может прокатываться до тончайших листов толщиной $0,003 \text{ мм}$ (станиоль, или оловянная бумага). Выше 173°C $\beta - \text{Sn}$ превращается в хрупкую модификацию $\gamma - \text{Sn}$. Ниже 14°C оно ($\beta - \text{Sn}$) переходит в порошкообразное серое олово. Этот процесс совершается с очень малой скоростью, но достаточно на $\beta - \text{Sn}$ попасть нескольким крупинкам $\alpha - \text{Sn}$, как плотные куски белого олова рассыпаются в пыль («оловянная чума»), У свинца полиморфных модификаций не обнаружено, германий имеет несколько таких модификаций, одной из которых является модификация с атомной кристаллической решеткой типа алмаза.

Свинец – темно-серый металл с типичной для металлов структурой гранцентрированного куба.

В ряду простых веществ $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ химическая связь изменяется преимущественно от ковалентной к металлической, это сопровождается понижением твердости и увели-

чением плотности. Германий тверд и хрупок, свинец прокатывается в листы, олово по пластичности занимает промежуточное положение между ними.

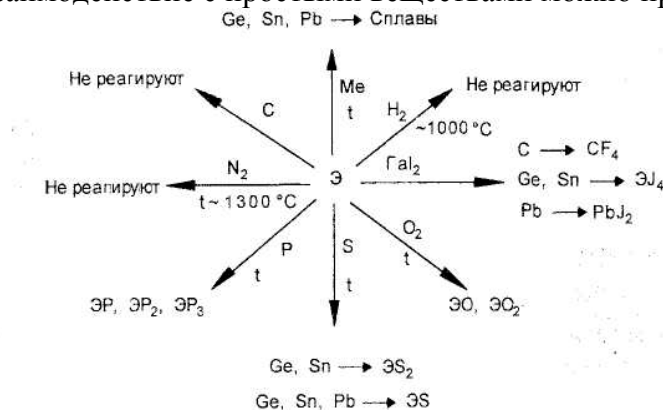
Химические свойства

Отношение к неметаллам. Усиление металлических признаков у простых веществ в ряду Ge – Sn – Pb влияет на их химические свойства.

В обычных условиях Ge и Sn устойчивы по отношению к воздуху, свинец на воздухе окисляется - покрывается синевато-серой оксидной пленкой. При нагревании Ge, Sn и Pb взаимодействуют с большинством неметаллов, при этом образуются соединения Ge (IV), Sn (II, IV) и Pb (II):



Взаимодействие с простыми веществами можно представить следующим образом:

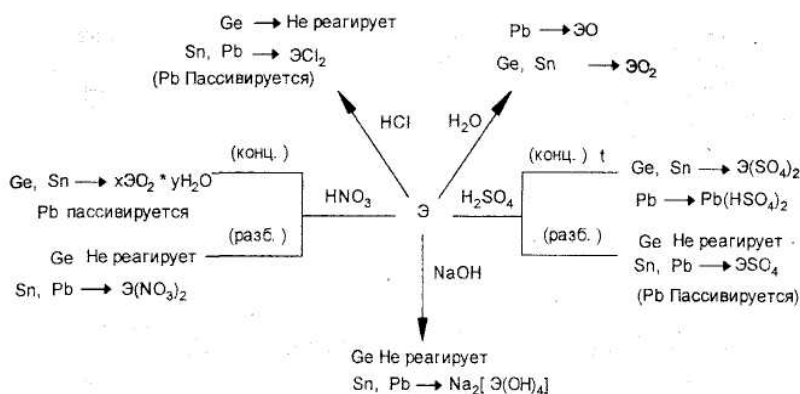


Свинец в отличие от олова практически не взаимодействует с галогенами из-за образования на поверхности плотной пленки галогенида свинца, защищающей металл от дальнейшего взаимодействия. Рассматриваемые элементы не вступают в химические реакции даже при нагревании с H₂, N₂, C.

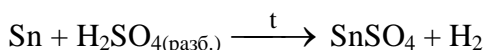
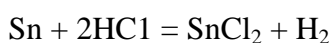
С металлами Ge, Sn и Pb образуют сплавы, важнейшими из которых являются типографские (84–62 % Pb, 4–8 % Sn, 10–25 % Sb, 2–4 % As), подшипниковые (80–60 % Pb или Sn с добавками Sb и Си), легкоплавкие припои (80–60 % Pb, 17–40 % Sn до 2,5 % Sb).

Отношение к кислотам и воде. В электрохимическом ряду напряжений Sn и Pb находятся непосредственно перед водородом, Ge – после него. Поэтому химическая активность Sn и Pb по отношению к воде и разбавленным кислотам незначительна (см. прил., табл. 1).

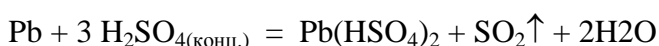
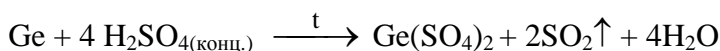
Реакции с важнейшими соединениями можно представить в виде схемы:



Все галогеноводородные кислоты и разбавленная H₂SO₄ не действуют на свинец в обычных условиях из-за малой растворимости его галогенидов и сульфата. Олово реагирует со всеми кислотами – неокислителями (HCl, H₂SO_{4(разб.)} при нагревании:



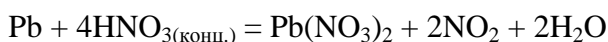
Реакции взаимодействия металлов IVA группы с концентрированной H₂SO₄ протекают медленно даже при нагревании. Для Ge и Sn осуществляется переход в высшую степень окисления (+4), для Pb образуется растворимая кислая соль Pb(HSO₄)₂:



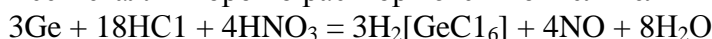
Различия в химической природе простых веществ особенно отчетливо проявляются в их отношении к азотной кислоте. Германий и олово при взаимодействии с концентрированным раствором HNO₃ образуют малорастворимые кислоты – германиевую H₂GeO₃ (xGeO₂·yH₂O) и оловянную H₂SnO₃ (xSnO₂·yH₂O), проявляя сходство с неметаллами:



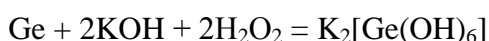
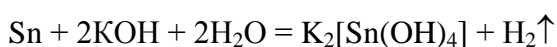
В разбавленной HNO₃ германий не растворяется, олово реагирует как металл. Свинец по отношению к HNO₃ любых концентраций реагирует подобным образом:



Все металлы хорошо растворяются в окислительных смесях кислот:



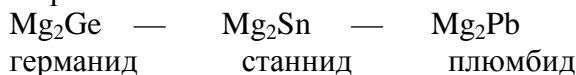
Отношение к щелочам. С водными растворами щелочей Sn и Pb взаимодействуют при нагревании, а германий растворяется только в присутствии окислителей:



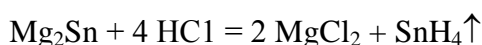
Нередко для осуществления химических реакций с Ge необходимо наличие окислителя.

Соединения металлов

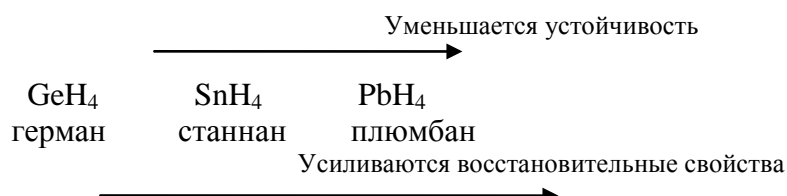
Гидриды. Отрицательную степень окисления эти металлы проявляют только в соединениях с более активными металлами (Na, Mg), образуя металлоподобные соединения, например:



В этом ряду повышается доля металлической связи и уменьшается температура плавления. Полученные соединения легко разлагаются разбавленными кислотами:



Гидриды типа ЭH_4 – это неустойчивые очень ядовитые газы, сильные восстановители. В ряду гидридов устойчивость и восстановительные свойства изменяются следующим образом:



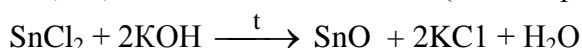
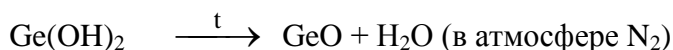
PbH_4 практически не существует, так как в момент получения он разлагается: $\text{PbH}_4 = \text{Pb} + 2 \text{H}_2$.

Нередко связь в этих соединениях относят к неполярной ковалентной.

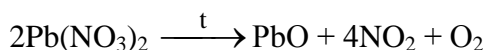
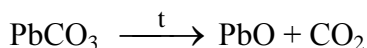
Известны гидриды более сложного состава – Ge_2H_6 (дигерман), Ge_3H_8 (тригерман), Sn_2H_6 (дистаннан).

Оксиды. Для рассматриваемых металлов IVA группы известны оксиды двух типов – ЭО и ЭO_2 .

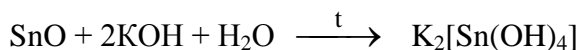
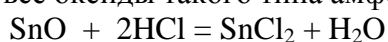
Монооксиды ЭО – это твердые вещества, практически нерастворимые в воде. Непосредственным взаимодействием элементов можно получить только PbO , остальные оксиды – косвенным путем:



Для получения PbO используют разложение солей:

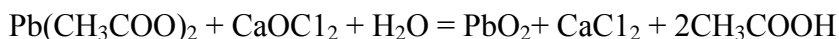


Монооксид свинца известен в виде двух полиморфных модификаций α – PbO (красного цвета) и β – PbO (желтого цвета). В обычных условиях стабильной является модификация α – PbO . В ряду GeO_2 – SnO_2 – PbO_2 наблюдается усиление основных свойств, хотя все оксиды такого типа амфотерны:



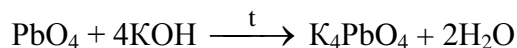
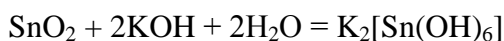
Диоксиды – ЭO_2 . К ним относятся кристаллические вещества, нерастворимые в воде, химически малоактивные.

При прокаливании металлов на воздухе получают GeO_2 и SnO_2 , PbO_2 – неустойчив, при 300°C он переходит в PbO . Его получают из ацетата свинца:



Высшие оксиды ЭO_2 проявляют преимущественно кислотный характер, в ряду GeO_2 – SnO_2 – PbO_2 основные свойства усиливаются незначительно.

GeO_2 – кислотное соединение, растворяется в горячих щелочах, PbO_2 – сплавляется со щелочами:



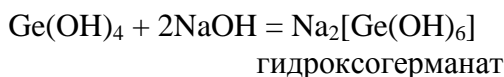
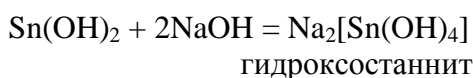
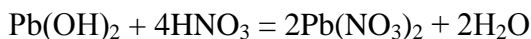
Для свинца известны смешанные оксиды состава Pb_2O_3 и PbO (свинцовый сурик). Амфотерному оксиду PbO_2 соответствуют кислоты – метасвинцовая H_2PbO_3 и ортосвинцовая H_4PbO_4 , которые в свободном виде не существуют. Устойчивы соли этих кислот, называемые мета- и ортоплюмбатами. Смешанные оксиды можно представить в виде указанных солей:



Это подтверждает обменная реакция с разбавленной азотной кислотой:



Гидроксиды. Они имеют состав $\text{Э}(\text{OH})_2$ и $\text{Э}(\text{OH})_4$. В действительности их осадки содержат переменное количество воды и выражаются общими формулами $\text{ЭO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Все они амфотерны, растворяются в кислотах и щелочах:

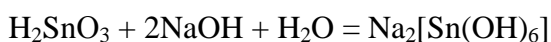


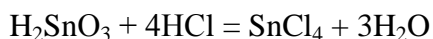
В гидроксидах $\text{Э}(\text{OH})_2$ основные свойства преобладают над кислотными. Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_4$ по своим свойствам являются кислотными. Выделить германиевую H_2GeO_3 , оловянную H_2SnO_3 и свинцовую кислоты очень трудно. При их получении образуются коллоидные растворы, превращающиеся в белые студенистые осадки переменного состава $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кислоты получают в результате реакций:



Оловянная кислота существует в двух модификациях – α – H_2SnO_3 и β – H_2SnO_3 . Свежеполученная H_2SnO_3 является активной формой α – оловянной кислоты, растворяющейся как в кислотах, так и в щелочах:



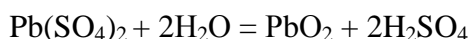


При хранении она переходит в химически инертную β - форму, реагирующую лишь со щелочами при сплавлении.

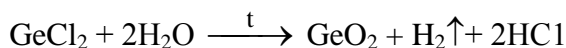
Различные формы оловянной кислоты отличаются дисперсностью и содержанием воды в своем составе.

Соли. Соли с катионом Э^{2+} довольно многочисленны, большинство из них растворимы в воде. Исключение составляют соли свинца (+2) (галогениды, хромат, карбонат, фосфат, сульфат), которые в отличие от растворимых $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ являются малорастворимыми в воде.

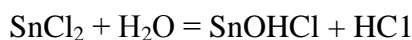
В ряду $\text{Ge}^{4+} - \text{Sn}^{4+} - \text{Pb}^{4+}$ гидролизуемость солей существенно ослабевает. Соли кислородных кислот для катионов Э^{4+} малохарактерны, они растворимы и сильно гидролизуются:



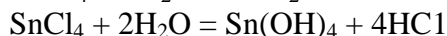
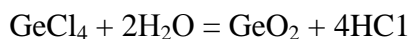
Галогениды имеют состав ЭГ_2 и ЭГ_4 . Для Ge (+2) известны лишь единичные бинарные соединения, в том числе галогениды. Являясь сильными восстановителями и ковалентными соединениями, они почти мгновенно переходят в соединения Ge (+4):



Галогениды SnГ_2 и PbГ_2 - это соли с доминирующими ионными связями, поэтому растворимые ЭГ_2 гидролизуются по первой ступени:



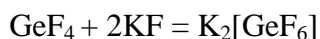
Для металлов IVA группы более характерны ковалентные галогениды состава ЭГ_4 , полностью гидролизующиеся в водных растворах:



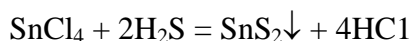
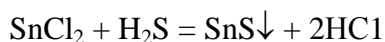
Способность соединений Sn (+4) к комплексообразованию приводит к побочному процессу:



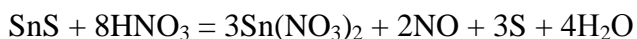
Вследствие координационной ненасыщенности молекул галогениды ЭГ_4 склонны к комплексообразованию, причем в ряду $\text{GeГ}_4 - \text{SnГ}_4 - \text{PbГ}_4$ оно уменьшается. Тенденция к комплексообразованию у галогенидов ЭГ_2 проявляется в меньшей степени:



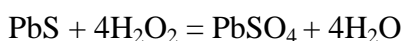
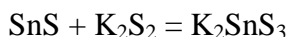
Сульфиды по своим свойствам близки к оксидам и имеют состав ЭС и ЭС_2 . Получают их при помощи простых реакций обмена:



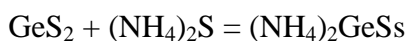
Сульфиды ЭS – основные по свойствам, при нагревании в кислотах они растворяются:



В ряду GeS – SnS – PbS их основные свойства возрастают, поэтому PbS не растворяется в сульфидах щелочных металлов и аммония (тоже основных по свойствам). Дисульфида PbS₂ не существует, поэтому переход PbS → PbS₂ невозможен, следовательно, на PbS полисульфиды не действуют. Рассматриваемые процессы возможны для сульфидов Ge (II) и Sn(II):



Высшие сульфиды (GeS₂ SnS₂) амфотерны с преобладанием кислотных свойств. Они инертны по отношению к кислотам (кроме смеси HNO₃ и HCl), но активны при действии растворов щелочей и основных сульфидов:

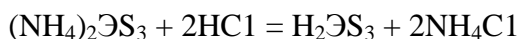


тиогерманат



тиостаннат

Тиокислоты (H₂ЭS₃) образуются из соответствующих тиостаннатов и тиогерманатов:



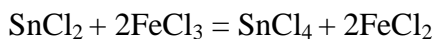
Они неустойчивы и при попытке получения разлагаются: H₂ЭS₃ = ЭS₂↓ + H₂S.

Окислительно-восстановительные свойства соединений

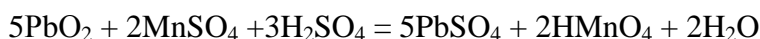
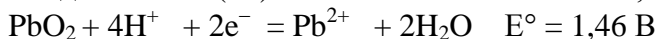
Производные Ge (+2) и Sn (+2) являются сильными восстановителями. Они восстанавливают некоторые металлы из соединений и переводят Fe³⁺ в Fe²⁺, CrO₄²⁻ в Cr³⁺ и т.д.:



или



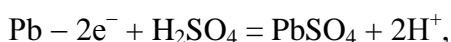
Соединения Pb(IV) – сильнейшие окислители, особенно в кислой среде:

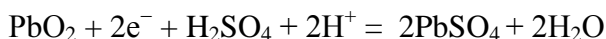


окислительная активность Pb⁺⁴ проявляется в реакции, происходящей при разряде свинцового аккумулятора:



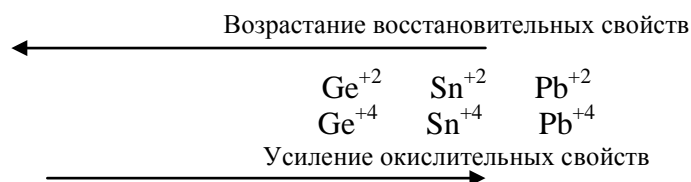
Свинец является анодом, а диоксид свинца – катодом:





При зарядке аккумулятора идет противоположный процесс.

Характер изменения окислительно-восстановительных свойств соединений Э^{2+} и Э^{4+} представлен ниже:



Применение

Германий используется в качестве полупроводникового материала. На основе GeO_2 готовят специальное оптическое стекло.

Приблизительно половина добываемого олова идет на изготовление жести, главным потребителем которой является производство консервов. Значительное количество олова расходуется на получение сплавов с Cu (бронза), Zn (латунь), с Sb (баббит), с Zr (для атомных реакторов), с Ti (для турбин), с Nb (для сверхпроводников).

Свинец применяется для изготовления электродов аккумуляторов, контейнеров для перевозки и хранения радиоактивных веществ. Большое количество свинца идет на изготовление разнообразных сплавов. Многие соединения свинца являются пигментами: ярко-красный сурик Pb_3O_4 , желтый PbCrO_4 и т.д. Тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - антидетонатор, повышающий октановое число бензина.

Вопросы и упражнения

1. Охарактеризуйте отношение свинца к воздуху, воде, кислотам. Почему свинец не растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 , хотя расположен в ряду напряжений до водорода?

2. Укажите изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду $\text{Ge}(\text{OH})_2$ – $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Ge}(\text{OH})_4$ – $\text{Pb}(\text{OH})_4$.

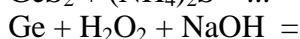
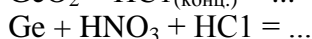
3. Почему при приготовлении раствора SnCl_2 воду подкисляют соляной кислотой?

4. Составьте уравнения возможных реакций в соответствии со схемой

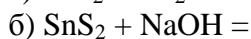
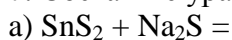


5. Почему свойства α – и β – форм оловянной кислоты различаются? В чем их отличие?

6. Составьте уравнения следующих реакций с участием германия и его соединений:



7. Составьте уравнения реакции и укажите, какие свойства SnS_2 они характеризуют:



8. Почему не удастся получить бромид и иодид свинца (+4) при добавлении HBr или HI к диоксиду свинца? Составьте уравнения протекающих реакций.

9. Найдите слово, противоречащее смыслу текста: Высшие сульфиды (GeS_2 , SnS_2) амфотерны с преобладанием кислотных свойств. Они растворимы в кислотах (азотной, соляной), кроме смеси кислот, активны в растворах щелочей и основных сульфидов.

10. Закончите уравнения реакций:



11. Оцените возможность коррозии свинца с образованием $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ в 0,01 М рас-

творе KOH, если $E^\circ [\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Pb}, \text{OH}^- = -0,54 \text{ В}$; $E^\circ \text{O}_2/4\text{OH}^- = 0,40 \text{ В}$.

2.3. Элементы VA группы

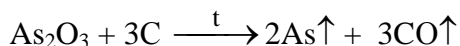
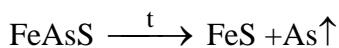
В VA группу периодической системы элементов входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Первые два элемента (N и P) являются типичными неметаллами, металлические свойства наиболее выражены у висмута, в меньшей степени у сурьмы. Мышьяк в свободном состоянии имеет металлический вид, обладает электропроводностью и участвует наряду с металлами в некоторых сплавах. Все это позволяет рассматривать мышьяк - по сути неметалл и его соединения наряду с Sb и Bi в химии металлов.

Мышьяк, сурьма и висмут – полные электронные аналоги с конфигурацией ns^2np^3 . Степени окисления их атомов равны –III, III и IV. Вследствие особой устойчивости конфигурации 6s для висмута наиболее характерна степень окисления III, поэтому с ростом порядкового номера и размеров атомов в ряду As – Sb – Bi устойчивость высшей степени окисления (V) понижается, значения координационных чисел возрастают.

Распространение в природе и получение

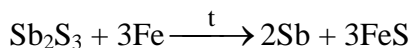
Содержание As, Sb и Bi в земной коре относительно невелико: $2 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5} \%$). В природе эти элементы встречаются в виде сульфидов: аурипигмента As_2S_3 , арсенопирита $\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$, антимонита Sb_2S_3 и висмутового блеска Bi_2S_3 . В небольших количествах As, Sb и Bi найдены в самородном состоянии. Среди рассмотренных элементов As относится к группе рассеянных, так как многие сульфидные руды содержат примесь мышьяка, удаление которого представляет сложную технологическую задачу. Висмут имеет единственный природный изотоп 209 с самым высоким атомным номером среди изотопов всех элементов, устойчивых к радиоактивному распаду.

Мышьяк получают термическим разложением арсенопирита без доступа воздуха, восстановлением его оксида, образующегося в результате обжига сернистой руды:

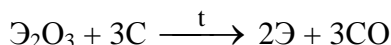
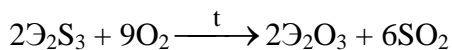


Для проведения последней реакции обычно используют As_2O_3 , образующийся при окислительном обжиге полиметаллических руд, которые всегда содержат As.

Сурьму получают сплавлением её сульфида с железом

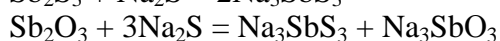
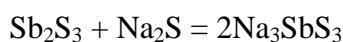


или последовательным проведением процессов окисления и восстановления. После обогащения концентрат, содержащий Sb или Bi, подвергают окислительному обжигу для превращения сульфидов в оксиды, которые затем восстанавливают углеродом при повышенных температурах для получения чистых металлов:



Большую часть висмута получают переработкой отходов производства свинка и меди (из анодных шламов, образующихся при рафинировании этих металлов, пылей и возгонов, выделяющихся при выплавке).

Приведенные уравнения реакций отражают лишь основы производства мышьяка, сурьмы, висмута. В действительности производственные процессы значительно сложнее. В качестве примера рассмотрим промышленное получение сурьмы из ее руд. В рудах содержится от 1 до 60 % Sb, бедные руды (< 10 % Sb) перед переработкой обогащают. Концентрат перерабатывают либо пирометаллургическим способом, заключающимся во взаимодействии при высокой температуре расплава концентрата с чугуном или стальной стружкой или гидрометаллургическим способом, т.е. обработкой руды или концентрата раствором Na_2S :



Из полученного раствора металл выделяют электролизом. Черновую сурьму подвергают рафинированию, ее снова плавят, серу связывают с железом, мышьяк – с Na_2CO_3 или K_2CO_3 (в присутствии O_2). Сурьму высокой чистоты (99,999 %) получают методом зонной плавки.

Физические свойства

Физические свойства элементов As, Sb и Bi представлены в [табл. 2.3](#). Мышьяк имеет три аллотропных видоизменения: (α – As) – кристаллическое вещество серо-стального цвета с металлическим блеском, электро- и теплопроводное, химически активное. Молекулы его четырехатомны – As_4 ; черный мышьяк (β – As) – неметаллическое, амфотерное вещество, твердое и хрупкое; желтый мышьяк (γ – As) – неметалл, очень неустойчивый. В обычных условиях наиболее устойчив α – As.

Таблица 2.3

Некоторые физико-химические свойства атомов элементов V A группы

Элемент	R ат., нм	Плотность, г/см ³	Первый Ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Э}$	T пл., °C	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
As	0,133	5,7	9,8	0,30	817	$5 \cdot 10^{-4}$	2,1
Sb	0,153	6,7	8,6	0,21	631	$4 \cdot 10^{-5}$	1,8
Bi	0,163	9,8	7,3	0,32	272	$2 \cdot 10^{-5}$	1,7

Для сурьмы тоже известны три аллотропные модификации: серая сурьма – металлоподобное кристаллическое вещество, устойчивое в обычных условиях, но хрупкое, легко истирается в порошок; взрывчатая сурьма и черная сурьма –

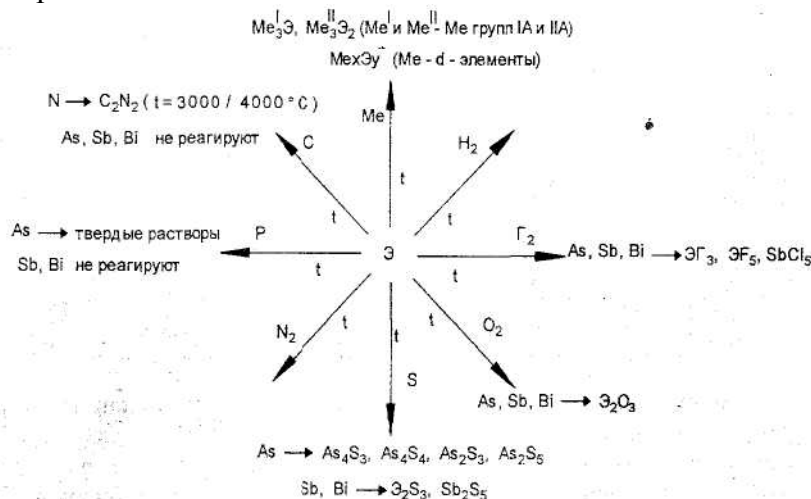
амфотерные вещества, последняя очень реакционноспособная.

Висмут – металл серебристо-белого цвета с розовым оттенком, менее хрупок, чем сурьма, но и его легко разбить ударом молотка. Висмут – одно из немногих веществ, плотность которых в жидком состоянии больше, чем в твердом.

Для рассматриваемых элементов характерно образование с металлами легкоплавких сплавов эвтектического состава. Сплав ($t_{пл.} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) состоит из четырех металлов: Bi (50 %), Pb (25 %), Sn (12,5 %) и Cd (12,5 %). Известен сплав ($t_{пл.} = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержащий Bi (41 %), Pb (22 %), Sn (11 %), Cd (8 %) и In (18 %). Важное значение имеет типографский сплав – Sb (25 %), Pb (60 %) и Sn (15 %).

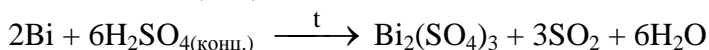
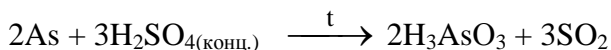
Химические свойства

Отношение к неметаллам. Элементы As, Sb, Bi легко реагируют с рядом неметаллов – кислородом, галогенами, серой и другими, переходя при этом в наиболее устойчивую для данного элемента степень окисления (As_2O_5 , SbCl_3 , SbCl_5 , BiCl_3). Для мышьяка примерно одинаково характерны степени окисления V и III; для сурьмы чаще встречается степень окисления III, но есть ряд соединений, содержащих Sb^{+5} (SbCl_5 , Sb_2O_5 и др.); для висмута единичными являются соединения со степенью окисления V, а характерными – соединения со степенью окисления III. Взаимодействие металлов с простыми веществами можно представить в виде схемы:

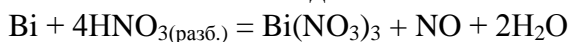


Рассматриваемые элементы устойчивы к воздуху.

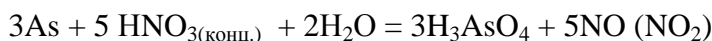
Отношение к кислотам. Обладая положительными электродными потенциалами, сурьма и висмут не могут вытеснять ионы водорода и реагируют только с кислотами – окислителями. Мышьяк как типичный неметалл образует собственные кислоты:



Закономерность проявления тех или иных степеней окисления наблюдается во взаимодействии простых веществ с HNO_3 . Концентрированная HNO_3 пассивирует висмут, в разбавленной кислоте Bi ведет себя как металл, образуя нитрат:

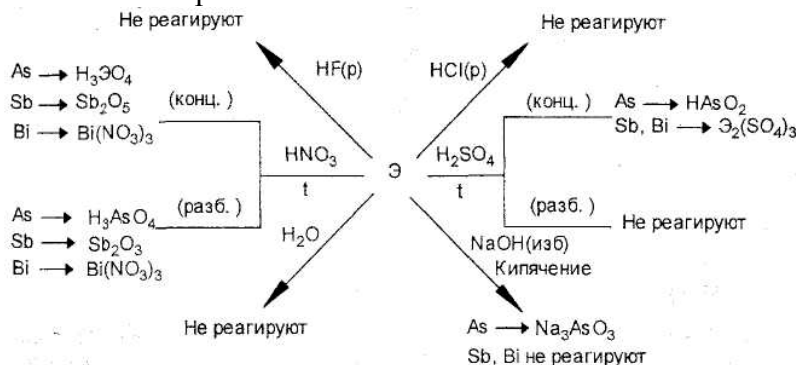


Мышьяк, растворяясь в HNO_3 любой концентрации, образует мышьяковую кислоту. Степень окисления сурьмы (III или V) в этом случае зависит от условий (концентрации, температуры):

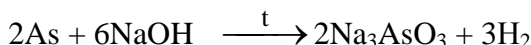


Образующаяся в этих условиях β-сурьмяная кислота легко переходит в оксид ($\text{HSbO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

В целом, реакции взаимодействия As, Sb и Bi с важнейшими реагентами могут быть схематично изображены так:



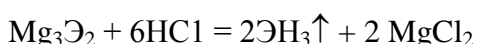
Отношение к воде и щелочам. Мышьяк в воде не растворяется, щелочами окисляется при кипячении:



Металлические модификации Sb и Bi устойчивы к воде и щелочам.

Соединения металлов

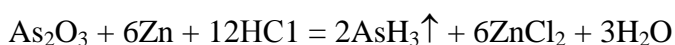
Гидриды. ЭН_3 не могут быть получены непосредственным взаимодействием элементов. Их получают действием кислот на соединения As, Sb и Bi с s-металлами I и II групп ($\text{Na}_3\text{Э}$, $\text{Ca}_3\text{Э}_2$ и др.). Эти солеподобные соединения называют арсениды (Mg_3As_2), стибиды или антимониды (Mg_3Sb_2) и висмутиды (Mg_3Bi_2). Они довольно легко разлагаются кислотами:



В обычных условиях полученные гидриды – арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 – газообразные вещества с резким запахом, очень неустойчивые токсичные соединения.

С p- и d-элементами As, Sb и Bi зачастую образуют соединения нестехиометрического состава – полупроводники (GaAs , AlSb), не взаимодействующие с кислотами.

В ряду $\text{AsH}_3 - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$ термическая устойчивость гидридов понижается, а восстановительная активность растет, о чем говорят их энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$ кДж/моль): 179,91 (AsH_3); 146,4 (SbH_3). Арсин и стибин получают также при действии Zn на подкисленные растворы соединений этих элементов:

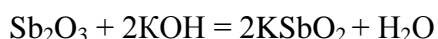
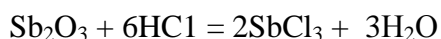


Висмутин разлагается уже в момент получения ($2\text{BiH}_3 \rightarrow 2\text{Bi} + 3\text{H}_2$), вследствие чего недостаточно изучен.

На этом основана реакция Марша, используемая для обнаружения мышьяка ($2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t} 2\text{As} + 3\text{H}_2$). С помощью этой реакции можно обнаружить малые количества ($7 \cdot 10^{-7}$ г) мышьяка.

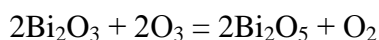
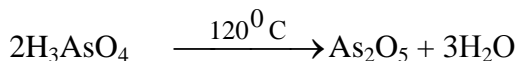
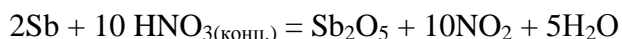
Оксиды. При взаимодействии элементов подгруппы мышьяка образуются кристаллические оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$. Оксид As_2O_3 растворяется в воде с образованием мышьяковистой HAsO_2 кислоты. Его кристаллизация из раствора сопровождается люминесценцией. Оксиды Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде нерастворимы.

В ряду $\text{As}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ основные свойства оксидов возрастают, причем As_2O_3 амфотерен с преобладанием кислотных свойств, Sb_2O_3 – с преобладанием основных свойств, Bi_2O_3 проявляет только основные свойства:



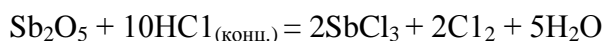
Характер изменения кислотно-основных свойств Sb_2O_3 приводит к тому, что KSbO_2 значительно сильнее гидролизуетс водой, чем SbCl_3 .

Известны высшие оксиды состава $\text{Э}_2\text{O}_5$, преимущественно кислотные по свойствам. Их получают различными способами: окислением простых веществ, прокаливанием гидроксидов, окислением $\text{Э}_2\text{O}_3$:



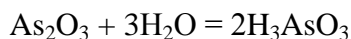
В ряду высших оксидов $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_5$ устойчивость их понижается, окислительные свойства усиливаются. Оксид Bi_2O_5 разлагается уже при 100°C ($\text{Bi}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$), переходя в устойчивый оксид Bi_2O_3 .

Окислительные свойства оксида сурьмы (V) проявляются в кислой среде:



Гидроксиды. Оксидам As_2O_3 и As_2O_5 соответствуют кислоты — мышьяковистая H_3AsO_3 и мышьяковая H_3AsO_4 .

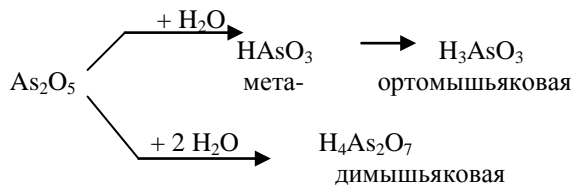
Первая образуется при взаимодействии As_2O_3 с водой:



Это слабая кислота, в свободном состоянии неизвестна. В растворе между её орто- и мета-формами устанавливается подвижное равновесие:

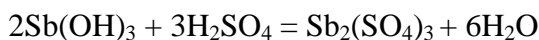
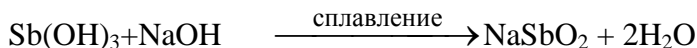


H_3AsO_4 – белое кристаллическое вещество, гигроскопично, растворимо в воде. Является слабой кислотой ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$). Известны три формы этой кислоты:



фотерный гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и сурьмяная H_3SbO_4 кислота.

$\text{Sb}(\text{OH})_3$ – белый осадок переменного состава $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который можно представить в виде сурьмянистой (H_3SbO_3 и HSbO_2) кислоты:



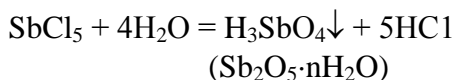
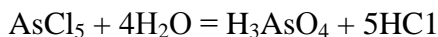
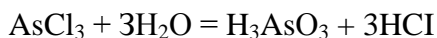
При попытке получения сурьмяной кислоты, соответствующей твердому, малорасстворимому оксиду Sb_2O_5 , также образуется осадок неопределенного состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который в разных условиях представляют по разному: в виде метасурьмяной HSbO_3 , ортосурьмяной H_3SbO_4 и дисурьмяной $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ форм одной и той же кислоты.

Оксиду Bi_2O_3 соответствует слабое основание $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Кислота, соответствующая оксиду Bi_2O_5 , в свободном виде не выделена, но устойчивы ее соли – висмутаты (NaBiO_3).

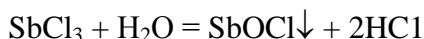
Соли. Соединения с галогенами имеют состав ЭГ_3 и ЭГ_5 , последние немногочисленны. Соединения SbF_3 и BiF_3 можно отнести к солям, AsF_3 и ЭГ_5 являются галогеноангидридами. Изменение некоторых свойств (основности, устойчивости, температуры плавления) различных по составу галогенидов представлены ниже:

	As	Sb	Bi	
ЭГ_3	AsF_3	SbF_3	BiF_3	
	ж	тв	тв	
Основные свойства усиливаются				
ЭГ_5	AsF_5	SbCl_5	SbF_5	BiF_5
	г	ж	ж	тв
$t_{\text{пл.}}^\circ\text{C}$	-80,3	3,0	8,4	151
Температура плавления, устойчивость увеличиваются				

Обычно галогениды As, Sb и Bi получают синтезом простых веществ. Кислотный характер галогеноангидридов проявляется в реакции гидролиза:

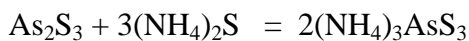


Гидролитическое разложение солей SbF_3 и BiF_3 протекает с образованием оксогалогенидов (по 2-й ступени):

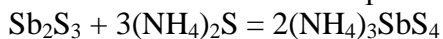


В целом, кислотный характер галогенидов проявляется в их способности образовывать анионные комплексы состава $[\text{ЭГ}_4]^-$, $[\text{ЭГ}_5]^{2-}$, $[\text{ЭГ}_6]^{3-}$: $\text{SbF}_5 + 2\text{NaF} = \text{Na}_2[\text{SbF}_5]$.

Сульфиды. Сульфиды As, Sb и Bi имеют состав $\text{Э}_2\text{S}_3$ и $\text{Э}_2\text{S}_5$. По своим свойствам они близки к оксидам. Для As и Sb характерны сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ и $\text{Э}_2\text{S}_5$, для Bi – Bi_2S_3 . В ряду As_2S_3 – Sb_2S_3 – Bi_2S_3 их основные свойства возрастают, поэтому Bi_2S_3 в сульфиде аммония не растворяется. Сульфиды As_2S_5 и Sb_2S_5 имеют кислотный характер:

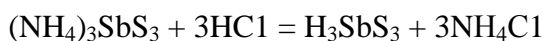


тиоарсенит

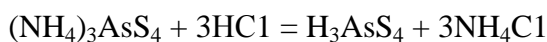


тиоарсенат

Все сульфиды, кроме Bi_2S_3 , являются тиоангидридами. Им соответствуют неустойчивые тиокислоты состава $\text{H}_3\text{ЭS}_3$, $\text{H}_3\text{ЭS}_4$, разлагающиеся в момент образования при действии сильных кислот на тиосоли:



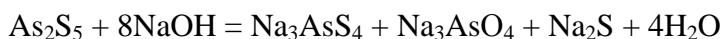
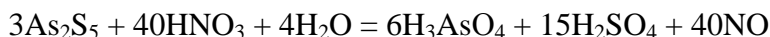
тиосурьмянистая
кислота



тиомышьяковая
кислота

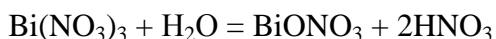


Сульфиды As, Sb и Bi растворяются в кислотах окислителях и щелочах:



Ослабление неметаллических свойств в ряду As – Sb – Bi проявляется в изменении устойчивости солей и солеподобных соединений Э^{+3} . Последние для As^{+3} неустойчивы и в свободном состоянии не выделены. Для Sb^{+3} известны сульфат $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, нитрат $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ и некоторые другие.

Соли ВГ_3 разнообразны и устойчивы. Все растворимые соли Э^{+3} легко гидролизуются, в меньшей степени гидролизуются соли ВГ_3 . Гидролиз протекает с образованием нерастворимых оксосолей:



Оксосоли Sb^{+3} и Bi^{+3} можно рассматривать как соединения катионов SbO^+ – антимонила и BiO^+ – висмутила. При образовании названий соединений сурьмы часто используют за основу название сурьмы – «антимониум», например, Na_3SbO_3 – ортоантимонит натрия, Na_3SbO_4 – ортоантимонат натрия, NaSbS_2 – тиоантимонит натрия, NaSbS_3 – тиоантимонат натрия.

Комплексные соединения

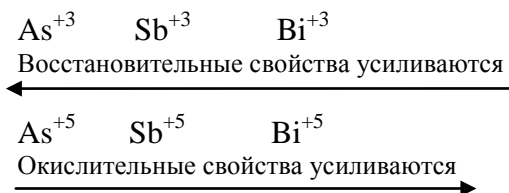
Для As и Sb в растворах характерны гидроксокомплексы типа $\text{K}[\text{Э}(\text{OH})_4]$, для Sb^{+5} типа $\text{K}[\text{Э}(\text{OH})_6]$. Проявляя кислотные свойства, As^{+5} в растворах обычно образует соли арсенаты состава K_3AsO_4 или KAsO_3 . Относительно устойчивы комплексные антимониты $(+3)$ s – элементов первой группы, например, $\text{K}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$.



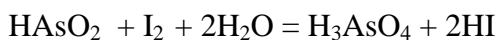
Известен ярко-желтый растворимый комплекс $K[BiI_4]$. Это соединение используют для аналитического определения Bi^{+3} (его окраска настолько интенсивна, что позволяет измерять концентрацию Bi^{+3} порядка 10^{-6} г/мл).

Окислительно-восстановительные свойства соединений

Окислительно-восстановительные свойства соединений As, Sb и Bi в зависимости их от степени окисления проявляются в следующих закономерностях:



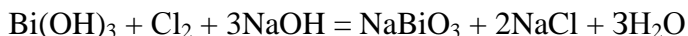
Очевидно, что мышьяковистая кислота и её соли – арсениты являются сильными восстановителями, например:



Еще более выражены восстановительные свойства у водородных соединений As и Sb – арсина AsH_3 и стибина SbH_3 :



Висмутаты являются сильнейшими окислителями. Их получают в щелочной среде при действии сильных окислителей на соединения Bi (III):



Они, например, переводят Mn(II) в Mn(VII) в кислой среде. Производные сурьмы (V) окислительные свойства проявляют в меньшей степени.

Применение

Многие соединения мышьяка и сурьмы находят применение в полупроводниковой технике, при синтезе соединений типа GaAs, InSb, InAs. Они обладают близкой к германию и кремнию шириной запрещенной зоны и похожими полупроводниковыми свойствами.

Сурьму и висмут широко применяют в различных сплавах: типографический сплав (Pb, Sb, Sn), сплав для изготовления решеток пластин свинцовых аккумуляторов (Pb с добавками Sb и As и других). Сурьму, добавляют к германию для придания ему определенных полупроводниковых свойств.

Соединения мышьяка используют для борьбы с сельскохозяйственными вредителями. Стекловидный материал состава $AsS_{1,17} - AsS_{5,34}$ служит для изготовления инфракрасной оптики. Соединения мышьяка (As_2O_3 , $KAsO_2$, органические производные) находят

важное применение в медицине. Лекарства на их основе используют при малокровии, истощении, применяют в стоматологической практике.

Соединения сурьмы, висмута и в особенности мышьяка ядовиты.

Вопросы и упражнения

1. Почему для висмута наиболее характерны соединения в степени окисления +3?
2. Приведите факты, доказывающие уменьшение термической устойчивости гидридов элементов подгруппы мышьяка.
3. Охарактеризуйте взаимодействие простых веществ элементов подгруппы мышьяка с кислотами и растворами щелочей. Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Для аммиака характерно наличие катиона аммония (NH_4^+). Как вы думаете, возможно ли существование катиона SbH_4^+ ?
5. При растворении нитрата висмута (III) в воде раствор становится мутным. Почему? Приведите уравнения реакций, назовите твердый продукт и укажите условия приготовления прозрачного раствора, содержащего Bi (III).
6. Закончите уравнения реакций и охарактеризуйте свойства соединений сурьмы, мышьяка и висмута:
 $\text{Na}_3\text{Sb} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \dots$
 $\text{Sb} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} = \dots$
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 =$
 $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$
 $\text{BiCl}_3 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} = \text{Bi} + \dots$
7. *Оцените достоверность утверждения:* Электродный потенциал сурьмяного электрода в 0,001M растворе $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ меньше по сравнению со значением потенциала в 1 M растворе соли, так как с понижением концентрации электролита потенциал электрода уменьшается.
8. Пружинную бронзу (сплав Cu–Sn), массой 9 г обработали соляной кислотой. При этом выделился газ, объемом 119 мл (н.у.). Каково содержание олова в сплаве? Ответ: 7 %.
9. *Найдите слово, противоречащее смыслу текста:* Гидролиз солей сопровождается с образованием слабого электролита. При значительном разбавлении солей сурьмы (III) образуются оксосоли, которые образуются в результате разложения устойчивых основных солей.
10. Рассмотрите возможные варианты извлечения мышьяка из концентрата, содержащего арсенопирит, сурьмы из – антимонита; висмута из – висмутового блеска.

После изучения главы Вы должны:

Знать:

- а) физические и химические свойства *p*-металлов;
- б) закономерности изменения свойств простых веществ *p* - элементов;
- в) закономерности изменения кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов, сульфидов *p*-элементов в подгруппе;

Уметь:

- е) составлять электронные и электронографические формулы атомов *p*-элементов;
- ё) сопоставлять кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства *p*-элементов и их соединений;
- ж) записывать уравнения реакций взаимодействия *p*-элементов с водой, кислотами, щелочами;

- з) составлять уравнения реакций с участием *p*-элементов и предсказывать возможность их самопроизвольного протекания.

ГЛАВА 3. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металлы, которые осуществляют переход от типичных металлов к типичным неметаллам, называют переходными элементами (переходными металлами, так как им присущи свойства металлов). Они расположены в больших периодах между s- и p-элементами. Это элементы побочных подгрупп (IIIB – VIIIB, IB, IIB).

Атомы d-элементов характеризуются общей электронной формулой $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$. В образовании химической связи d-элементов участвуют валентные электроны внешнего (s-) и предвнешнего слоя (d-). При переходе к каждому последующему элементу от скандия $4s^2 3d^1$ до цинка $4s^2 3d^{10}$ идет заполнение внутреннего (3d) электронного слоя. Аналогичное явление наблюдается при переходе от $Y^{39} (5s^2 4d^1)$ до $Cd^{48} (5s^2 4d^{10})$ и от $La^{57} (6s^2 5d^1)$ до $Hg^{80} (6s^2 5d^{10})$.

Поэтому в периоде слева направо происходит некоторое уменьшение атомного радиуса элементов. Это обусловлено сближением энергий $(n-1)d$ - и ns -орбиталей и усилением межэлектронного взаимодействия к концу периода. Такое распределение электронов обосновано спектроскопическими данными (табл. 3.1).

Увеличение числа электронов иногда сопровождается немонотонностью заселения d-орбиталей. Например, для хрома (Cr^{24}) и ванадия (V^{23}), а также для иридия (Ir^{77}) и платины (Pt^{78}) происходит увеличение числа электронов на d-орбитали не на один, а сразу на два электрона. Палладий является единственным d-элементом с незаполненным s-уровнем. Это объясняется тем, что для d-элементов существует два наиболее устойчивых состояния электронов: d^{10} , что характерно для Zn, Cd, Hg, и d^3 (Mn, Mo, Re). По-видимому, это является причиной «перескока» одного электрона из s-подуровня на d-подуровень.

Атомный радиус в побочных подгруппах несколько уменьшается или остается практически неизменным за счет «лантаноидного сжатия», которое из-за монотонного уменьшения радиусов при заполнении 4f-орбиталей приводит к практическому совпадению радиусов циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения.

Элементы этих пар очень близки по физическим и особенно по химическим свойствам. Первые шесть элементов встречаются вместе в рудных месторождениях. Они трудно разделяются, их называют *элементами-близнецами*. Как известно, восстановительная способность металла определяется не только его энергией ионизации ($M - ne^- \rightarrow M^{n+}; +\Delta H_{\text{иониз}}$), но и энтальпией гидратации образовавшегося катиона ($M^{n+} + mH_2O \rightarrow M^{n+} \cdot mH_2O; -\Delta H_{\text{гидр}}$).

В побочных подгруппах сверху вниз (кроме IIIB) активность металлов уменьшается, а в главных подгруппах наоборот. Например:

Подгруппа	IB	VIIIB	IIB	
	Cu	Mn	Zn	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">↓</div> <div> Возрастание энергии ионизации Уменьшение металлических свойств </div> </div>
	Ag	Tc	Cd	
	Au	Re	Hg	

В периоде с увеличением атомной массы металлические и восстановительные свойства элементов уменьшаются (табл. 3.1), достигая минимума у элементов IB группы:

Группа	IV	V	VI	VII	VIII			I
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Уменьшение металлических свойств
→



Таблица 3.1

Расположение d- металлов в периодической системе Д.И. Менделеева

Пе- риод	Подгруппа									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
4			21Sc 44,956 d^1s^2	22Ti 47,867 d^2s^2	23V 50,942 d^3s^2	24Cr 51,996 d^5s^1	25Mn 54,9381 d^5s^2	26Fe 55,847 d^6s^2	27Co 58,9332 d^7s^2	28Ni 58,6934 d^8s^2
	29Cu 63,546 $d^{10}s^1$	30Zn 65,39 $d^{10}s^2$								
5			39Y 88,9058 d^1s^2	40Zr 91,224 d^2s^2	42Nb 92,906 d^4s^1	43Mo 95,941 d^5s^1	44Tc 98,907 d^5s^2	45Ru 101,07 d^7s^1	46Rh 102,905 d^8s^1	47Pd 106,42 $d^{10}s^0$
	48Ag 107,870 $d^{10}s^1$	49Cd 112,40 $d^{10}s^2$								
6			57La 138,91 d^1s^2	72Hf 178,49 d^2s^2	73Ta 180,948 d^3s^2	74W 138,84 d^4s^2	75Re 186,207 d^5s^2	76Os 190,23 d^6s^2	77Ir 192,22 d^7s^2	78Pt 195,08 d^9s^1
7	79Au 196,967 $d^{10}s^1$	80Hg 200,59 $d^{10}s^2$								
			89Ac 227,029 d^1s^2	104Rf 261,114 d^2s^2	105Db 262,114 d^3s^2	106Sg 263,12 d^4s^2	107Bh 262,12 d^5s^2	108Hs [265] d^6s^2	109Mt [266] d^7s^2	

Тяжелые металлы VIIIВ и IB групп за свою инертность названы благородными.

Металлы, стоящие за лантаноидами, благодаря сжатию радиусов имеют сильно пониженную активность и большие потенциалы ионизации. Поэтому элементы 4-го периода (3d) практически все растворимы в кислотах, а элементы 5-го и особенно 6-го периодов химически инертны: тантал, вольфрам, рений, осмий устойчивы по отношению к кислотам и растворяются лишь в смеси азотной и плавиковой кислот, расплавленных щелочах в присутствии сильного окислителя.

Как известно, восстановительная способность металла определяется не только его энергией ионизации ($M - ne^- \rightarrow M^{n+}; +\Delta H_{\text{иониз}}$), но и энтальпией гидратации образовавшегося катиона ($M^{n+} + mH_2O \rightarrow M^{n+} \cdot mH_2O; -\Delta H_{\text{гидр}}$). Энергии ионизации *d*-элементов в сравнении с другими металлами велики, но они компенсируются большими энтальпиями гидратации их ионов. Вследствие этого электродные потенциалы большинства *d*-элементов отрицательны (см. прил., табл. 1).

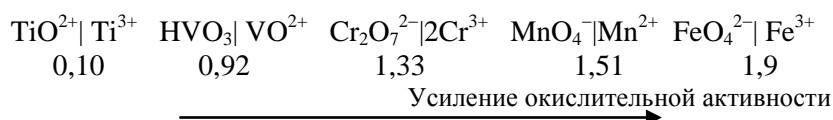
Для большинства *d*-элементов четвертого периода характерен большой набор валентных состояний. Поскольку часть валентных электронов находится на *s*-орбиталях, то проявляемые ими низшие степени окисления, как правило, равны двум. Исключение составляют элементы, ионы которых Ξ^{+3} и Ξ^{+} имеют устойчивые конфигурации d^0 , d^5 и d^{10} : Sc^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} . В пятом и шестом периодах элементы, как правило, проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы.

В VIIIВ группе максимальная степень окисления +8 свойственна только двум элементам – рутению и осмию, например: OsO_4 , RuO_4 . У остальных элементов этой подгруппы степень окисления не превышает шести, например, K_2FeO_4 , IrF_6 , PtF_6 , для кобальта и никеля она бывает не более трех (III).

Особенность элементов этого семейства заключается в том, что им характерно как горизонтальное, так и вертикальное сходство. Например, Fe, Co, Ni – горизонтальное, Fe, Ru, Os – вертикальное, причем сходство первых выражено больше, чем вторых.

Из всех переходных металлов только медь, серебро и золото образуют соединения, в которых их степень окисления выше номера группы (I, II, III).

В периоде с увеличением заряда ядра наблюдается уменьшение устойчивости соединений в высшей степени окисления. Параллельно увеличиваются окислительно-восстановительные потенциалы этих соединений, например:



Наибольшая окислительная активность наблюдается у феррат- и перманганат-ионов.

В побочной подгруппе сверху вниз устойчивость соединений в высшей степени окисления увеличивается, о чем свидетельствует характер изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) однотипных соединений, например:

Соединения	ΔG°_{298} , кДж/моль	Соединения	ΔG°_{298} , кДж/моль
CrO_3	- 506	Mn_2O_7	-543,4
MoO_3	- 677	Tc_2O_7	-936,3
WO_3	- 763	Re_2O_7	-1165

Одновременно с этим уменьшаются их окислительные свойства, это подтверждается уменьшением окислительно-

восстановительного потенциала:

E°, V	$CrO_4^{2-} Cr$ 0,366	$MoO_4^{2-} Mo$ 0,154	$WO_4^{2-} W$ 0,049
--------------	----------------------------	----------------------------	--------------------------

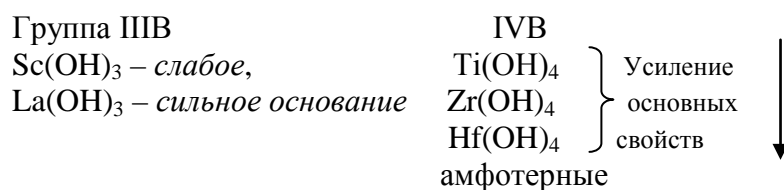
На кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов *d*-элементов влияют те же факторы (величина ионного радиуса и заряд иона), что и на гидроксиды *p*-элементов.

Соединения d -элементов в зависимости от степени окисления делят на три группы. Изменение свойств их соединений можно представить так:

Степень окисления	Низшая +1, +2	Промежуточная +3, +4	Высшая +4 ÷ +8
Свойства соединений	Основные и восстановительные	Амфотерные и окислительно-восстановительные	Кислотные и окислительные
Тип связи соединений	Ионный	Ковалентно-полярная	Ковалентная
Пример	Mo ⁺² , V ²⁺ , Mn ⁺² , Fe ⁺²	Mo ⁺³ , Cr ⁺³ , Fe ⁺³	Mo ⁺⁶ , V ⁺⁵ , Mn ⁺⁷ , Cr ⁺⁶



В пределах одной подгруппы гидроксиды и оксиды d -элементов одинаковой степени окисления при движении сверху вниз характеризуются увеличением основных свойств. Например:



Надо отметить, что гидроксиды d -элементов в высшей степени окисления могут также проявлять амфотерные свойства. К ним относятся элементы подгруппы IVB, VB, IIB.

В периоде от $\text{Ti}(\text{OH})_4 - \text{HVO}_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{HMnO}_4$ к H_2FeO_4 кислотные свойства усиливаются.

В связи с неустойчивостью катионов с большим зарядом при взаимодействии оксидов и гидроксидов металлов со степенью окисления +4 и +6 с кислотами образуются соли со сложными катионами, например, TiO^{2+} (титанил), VO^+ (ванадил), MoO_2^{2+} (молибденил).

Вследствие незаполненности d -оболочек и наличия близких по энергии незаполненных ns - и np -уровней d -элементы склонны к комплексообразованию. Их комплексные соединения, как правило, окрашены и парамагнитны.

d -элементы чаще, чем элементы главных подгрупп, образуют соединения переменного состава (оксиды, гидриды, карбиды, нитриды, бориды).

Водород (H_2), азот (N_2) с *d*-металлами образуют соединения, не подчиняющиеся классическим представлениям о валентности: W_2C , VN_2 , Fe_3C , $NbN_{0,38-1,2}$ и др. Как правило, они имеют «смещенную» химическую связь (металлическую, ионную, ковалентную) и представляют собой, в основном, метал-лоподобные вещества с высокой твердостью, электропроводностью, тугоплавкостью и устойчивостью к коррозии. Некоторые из них при низких температурах обладают сверхпроводимостью (VN , NbN , WC , MoC и др.).

Состав соединений рассмотренного типа может меняться в довольно широких пределах, например, $\text{TiC}_{0,6-1,0}$, т.е. кристаллическая решетка карбида титана сохраняется, если в ней отсутствует до 40 % углерода. Процесс образования дефектов эндотермический, но разупорядочение кристаллической решетки сопровождается увеличением энтропии, а изменение свободной энергии Гиббса почти всегда бывает меньше нуля:



$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	–235	–302	–365
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	–220	–281	–336

Ценные физико-химические свойства металлопроводных соединений переходных металлов определяет их важное значение для науки и техники. Например, хрупкие металлоподобные гидриды Ti, Zr, Hf (ЭН_2) используются для получения металлов на поверхности готовых изделий. А сплав состава 20 % HfC и 80 % TiC представляет собой один из самых тугоплавких материалов ($T_{\text{пл}} = 4\,400\text{ }^\circ\text{C}$).

В растворах некоторых металлов обнаружены соединения типа металл-металл (TiBe_{12} , V_3Ga). Они получили название интерметаллидов. Среди них скрыто большое количество соединений со специфическими свойствами. К ним можно отнести гидриды с общей формулой MH_{1-X} , MH_{3-X} , где X меняется в широких пределах, например, в гидридах металлов IV подгруппы – $\text{TiH}_{1,7}$, $\text{ZrH}_{1,9}$, $\text{TaH}_{0,8}$. Элементы IV, V подгрупп и частично VIII (элементы семейства железа, а также палладий и платина) образуют гидриды внедрения, в которых атомы водорода находятся между атомами металлической решетки. Исключение составляет Pd, для которого известно соединение $\text{PdH}_{0,59-0,60}$ (Pd_4H_3). Металлы с заполненным d -подуровнем (Cu, Ag, Zn, Cd) с водородом не взаимодействуют. Некоторые из них используют как восстановители, например, гидрид палладия, катализаторы, накопители водорода, а также для получения мелкодисперсных порошков металлов.

Все эти соединения находят широкое применение в технике благодаря своей высокой тугоплавкости (конструкционные материалы в ракетной технике, абразивы как сплавы типа «победит»). Некоторые соединения представляют собой катализаторы и сверхпроводники (NbC , TaN , MoC , NbN , WC). Их химическая инертность используется для изготовления химической аппаратуры. Обработка поверхности металла метаном, борводородами, аммиаком, позволяющая создать карбидный, боридный или нитридный слой, повышает коррозионную стойкость и механическую прочность изделия.

3.1. Элементы IB группы

Медь Cu, серебро Ag и золото Au составляют побочную подгруппу 1 группы периодической системы. Краткая электронная формула их должна быть $ns^2(n-1)d^9$. Устойчивость конфигурации d^{10} , делает энергетически выгодным переход 1-го s -электрона на d -подуровень и конфигурация становится $ns^1(n-1)d^{10}$. Степень окисления элементов подгруппы меди может быть I, II и III. Более устойчивые степени окисления: Cu (II), Ag (I), Au (III).

Особая устойчивость соединений Ag (I) объясняется большой прочностью конфигурации $4d^{10}$ по сравнению с $3d^{10}$ и $5d^{10}$ (уже Pd имеет $5s^0 4d^{10}$).

Распространение в природе и получение

Из-за своей химической пассивности эти металлы встречаются в природе в самородном состоянии. Причем чаще других в самородном состоянии встречается медь.

Медь входит в состав ≈ 200 минералов, образуя, в основном, сульфидные руды: медный блеск Cu_2S (*халькозин*), медный колчедан CuFeS_2 (*халькопирит*), CuS – *ковеллин*, Cu_2O – *куприт*, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – *малахит*.



Сульфидная руда CuFeS_2
Халькопирит (медный колчедан)

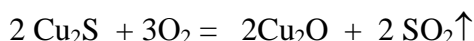
Серебро встречается как примесь сульфидных руд Pb, Cu, Zn, Cd и др. Собственные руды содержат Ag_2S – аргентит, AgCl – роговое серебро. Известен наибольший самородок серебра – 13,5 т.

Золото встречается почти исключительно в самородном состоянии, в виде мелких зерен, вкрапленных в кварц (в среднем на 1 т песка приходится 2-4 г золота). Найден самый крупный самородок весом 112 кг.

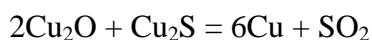
Содержание меди в рудах невелико ($\approx 1\%$ Cu), поэтому их предварительно обогащают с получением твердых концентратов – медный, цинковый и пиритный остатки. Из медного концентрата извлекают медь пирометаллургическим методом, который складывается из ряда последовательных процессов.

Для отделения меди от железа и пустой породы медную руду обжигают на воздухе. При этом сульфиды железа (FeS_2 , FeS) переходят в FeO , так как они окисляются легче, чем сульфиды меди (Cu_2S , CuS). SO_2 утилизируется в производстве серной кислоты. К образовавшемуся огарку добавляют кремнезем и кокс; шихту направляют на плавку. В результате плавки образуется две жидкие фазы. В верхний слой (*шлак*) – сплав оксидов и силикатов – переходит часть железа и компонентов пустой породы. Нижний (*штейн*) – сплав сульфидов, в котором концентрируется медь, некоторое количество FeS и сопутствующие ей ценные элементы (Au, Ag, Se, Te, Ni и др.)

Горячий огарок (штейн), содержащий Cu_2S и FeS , добавляя флюсы (SiO_2), обжигают в конвертере, где сульфиды переходят в оксиды:

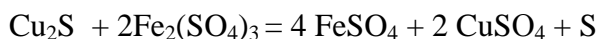


Оксид меди, взаимодействуя с Cu_2S , образует черновую медь:



Расплавленную медь выливают и подвергают окислительной плавке, пропуская через нее сжатый воздух. Полученная медь содержит 99,3 – 99,6% Cu, а остальное приходится на Ag, Au и другие металлы.

Гидрометаллургический метод включает растворение медной руды в разбавленных растворах H_2SO_4 , NH_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, по схеме:



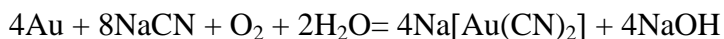
Из полученных растворов медь вытесняют железом или выделяют электролизом.

Медь высокой чистоты получают электролитическим рафинированием. Электролитом служит раствор $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, анодом – медные болванки черновой меди, а катодом – пластинки чистой меди. При электролизе на катоде выделяется медь, содержащая

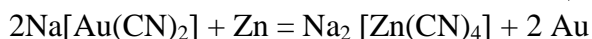
99,95– 99,99 % Cu, называемая электролитической медью, а вышеуказанные примеси переходят в электролизер, из которого их извлекают отдельным способом.

Серебро получают при пирометаллургической обработке руд цветных металлов (Cu, Zn); серебро из неочищенной меди выделяют электролизом (из шлама).

Золото отделяют от песка и измельченной кварцевой породы – цианидным методом, промывкой и амальгамацией:



Из комплекса золото восстанавливают цинковой пылью:



или используют ионнообменные смолы.

Серебро, из нерастворимых в воде хлорида и сульфида получают аналогичным способом, при этом серебро переходит в раствор в виде комплексного соединения $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ из которого его восстанавливают цинковой пылью.

Физические свойства

Cu, Au, Ag- это металлы соответственно медно-красного, серебристо-белого и золотисто-желтого цвета. Это вязкие, ковкие и тягучие металлы. Медь, серебро, а особенно золото имеют высокую пластичность (1г золота можно вытянуть в нить длиной 3 км, а пластинки из Au могут быть толщиной 0,0001 мм.). Эти металлы хорошо проводят электрический ток и тепло. Лучший проводник из металлов Ag, затем Cu и Au.

Температура плавления и плотность (табл.3.2) их больше чем у щелочных металлов, т.к. их радиусы меньше и более плотные упаковки в кристаллической решетке.

Таблица 3.2

Некоторые свойства элементов подгруппы меди

Металл	$R_{\text{ат}}$, нм	Плотность, г/см ³	$I_{\text{ион}}$, эВ	Стандартный электродный потенциал, В	$T_{\text{пл.}}$, °C	$T_{\text{кип.}}$, °C	Содержание в земной коре, масс. %
Cu	0,128	8,96	7,72	0,52 Э ⁺ /Э 0,34 Э ²⁺ /Э	1083	2543	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ag	0,144	10,5	7,57	0,80 Э ⁺ /Э	961,5	2167	$7 \cdot 10^{-6}$
Au	0,144	19,3	9,22	1,69 Э ⁺ /Э 1,498 Э ³⁺ /Э	1063	2880	$4 \cdot 10^{-7}$

Это *тяжелые* цветные металлы. Ag и Au относятся к *благородным* металлам.

Все металлы легко образуют сплавы друг другом. Сплавы меди с оловом называются *бронзами*, они отличаются большой прочностью. Сплавы меди с цинком называют латунами.

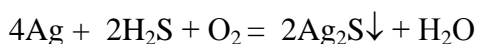
Химические свойства

Металлы подгруппы меди относят к малоактивным металлам, имеющие большие величины энергии ионизации ($I_{\text{ион.}}$) (табл.3.2). Химическая активность в подгруппе от Cu до Au уменьшается.

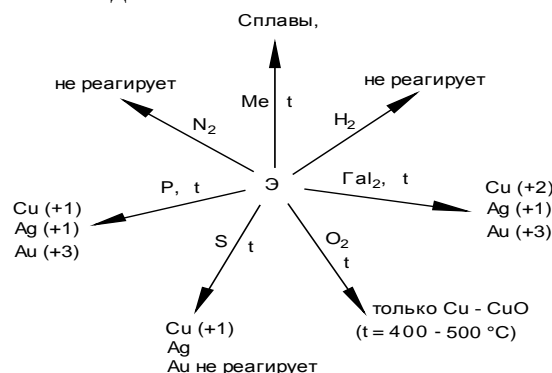
Отношение к неметаллам. Легче всего металлы реагируют с галогенами: Cu – при обычной температуре, а Ag Au – при нагревании, при этом образуются CuCl_2 , AgCl , AuCl_3 . При нагревании медь реагирует с серой, образуя Cu_2S . С кислородом реагируют непосредственно только Cu.

При нагревании меди на воздухе в интервале температур 400–500 °C образуется черный осадок CuO , а при более высоких температурах под слоем этого оксида образуется пленка красного оксида меди Cu_2O . В сухом воздухе медь покрывается пленкой оксидов, которая защищает её от дальнейшего окисления. В присутствии углекислого газа и влаги медь покрывается зеленоватым налетом основной соли $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Серебро и золото на воздухе не окисляются даже при температуре плавления. При наличии в воздухе H_2S серебро покрывается черным налетом Ag_2S :



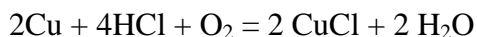
Взаимодействие металлов с неметаллами можно представить в виде схемы:



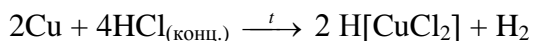
Медь и её аналоги не реагируют с H_2 , C, N_2 , но водород растворяется в этих металлах, что приводит к нарушению структуры – растрескиванию, образуя твердые растворы.

Косвенным путем получен гидрид меди, который неустойчив $2\text{CuH} \xrightarrow{100^\circ} 2\text{Cu} + \text{H}_2$.

Отношение к кислотам. Данные металлы расположены в ряду напряжений после водорода, поэтому в кислотах - неокислителях они не растворяются (см. прил., табл.1). Однако, в присутствие кислорода воздуха, медь растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах с образованием солей, например:



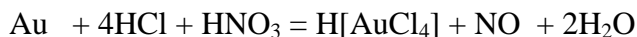
В концентрированных растворах соляной кислоты при нагревании растворяется медь, образуя комплекс:



Окисление атомов металлов в катионы облегчается при добавлении в раствор анионов, связывающих получающиеся катионы в осадки или в комплексные частицы. Напри-

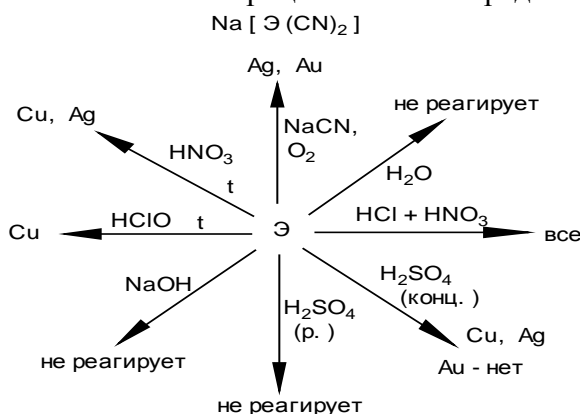
мер, введение хлорид-ионов снижает потенциал до $E^\circ = +0,14$ В для процесса $\text{Cu} + \text{Cl}^- - e^- = \text{CuCl} \downarrow$, по сравнению с $E^\circ = +0,52$ В ($\text{Cu} - e^- = \text{Cu}^+$).

В крепких растворах азотной и серной кислот растворяются медь и серебро. Лучшим растворителем для золота является насыщенный хлором раствор HCl и “царская водка”. Растворение происходит за счет окисления Au хлором с образованием анионного комплекса:

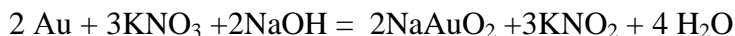


Из насыщенных растворов образовавшаяся золотохлористоводородная кислота кристаллизуется в виде кристаллов желтого цвета.

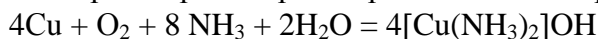
Схематично эти процессы можно представить схемой:



Отношение к щелочам. Эти металлы по отношению к щелочам и воде устойчивы в отсутствии окислителей. Золото при сплавлении образует ауранты:



Медь растворима в растворах аммиака в присутствии кислорода:



где: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- = \text{Cu} + 2\text{NH}_3$, $E^\circ = -0,12$ В

в цианистых растворах:



где: $\text{Cu} + 2\text{CN}^- - e^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $E^\circ = -0,01$ В,

так как процесс комплексообразования уменьшает потенциал меди.

Соединения металлов

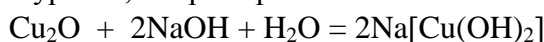
Ряд соединений образует медь в степени окисления (I) и (II), серебро в степени окисления (I), золото в степени окисления (I) и (III).

Оксиды. Для элементов подгруппы I В получены оксиды в степенях окисления (I, II, III) кроме золота (III). Все они твердые окрашенные вещества. Оксиды Ag , Au , а также Cu_2O_3 термически нестойки. Наиболее устойчивы оксиды: CuO , Ag_2O и Au_2O_3 .

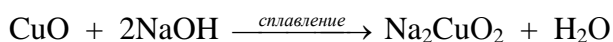
Усиление основных свойств ←		
Cu_2O	CuO	Cu_2O_3
красн.	черн.	красн.
Ag_2O	AgO	Ag_2O_3
темно-корич.	серо-корич.	черн.
Au_2O	–	Au_2O_3
синий		корич.
→ Усиление окислительной активности		

Оксиды меди и золота проявляют амфотерный характер. У Cu_2O и CuO сильнее выражен основной характер; Cu_2O_3 , Au_2O , Au_2O_3 – кислотный. Характер связи оксидов преимущественно ковалентный.

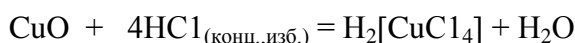
Оксиды практически нерастворимы в воде. В ряду $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{Au}_2\text{O}$ кислотные свойства усиливаются. Проявляя слабокислотный характер оксиды Э(I) несколько растворимы в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксо-купратов и гидроксоауратов, например:



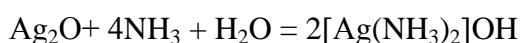
Оксид меди (II) растворим в кислотах, а кислотные свойства проявляет при сплавлении со щелочами:



Все оксиды взаимодействуют с избытком концентрированных галогеноводородных кислот с образованием галогенкомплексов типа $[\text{ЭГ}_2]^-$, $[\text{ЭГ}_4]^{2-}$, $[\text{ЭГ}_4]^-$:



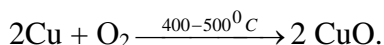
Оксиды Э(I), а также CuO легко растворимы в растворе аммиака с образованием устойчивых аммиакатов: $[\text{Э}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, например:



Термическим разложением основного карбоната, нитрата и гидроксида меди (II) можно получить оксид меди (CuO), например:



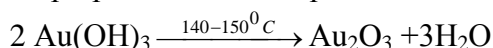
Прокаливание на воздухе металлической меди также сопровождается образованием оксида:



Оксид серебра (Ag_2O) можно получить по реакции:



При разложении гидроксида золота (III) образуется оксид Au_2O_3 :



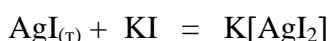
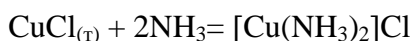
Гидроксиды. Элементы подгруппы меди образуют устойчивые гидроксиды CuOH и Au(OH)_3 . Гидроксиды металлов данной подгруппы в степени окисления (I) неустойчивы и в момент их получения по обменной реакции они разлагаются до оксидов, состава $\text{Э}_2\text{O}$. Устойчивость их в ряду: $\text{AgOH(бел.)} - \text{CuOH(желт.)} - \text{AuOH}$ уменьшается.

Гидроксиды Cu(OH)_2 и Au(OH)_3 устойчивы, проявляют амфотерные свойства. При этом, гидроксид меди (II) является слабым основанием. Свежеосажденный Cu(OH)_2 представляет собой голубой студенистый осадок, растворимый в кислотах, который в концентрированных растворах щелочей образует гидроксокупраты, где анион $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$ – темно-голубого цвета. Купраты легко разлагаются водой, т.к. кислотные свойства Cu(OH)_2 слабо выражены:



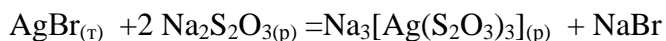
Гидроксид золота Au(OH)_3 (корич) проявляет кислотные свойства, называют *золотой кислотой*. Он образуется при действии щелочи на раствор $\text{H[AuCl}_4]$. Поэтому для Au (III) наиболее характерны анионные комплексы, с к.ч. = 4, например: $\text{Na[Au(OH)}_4]$, $\text{H[Au(NO}_3)_4]$, $\text{K[AuCl}_4]$ и др.

Соли. В настоящее время известны все галогениды меди (I) и (II), серебра (I), золота (I) и (III), а также AgF_2 , CuF_3 , AgF_3 . Более устойчивы CuF_2 , AuF_3 , AuI_3 . Все они - плохо растворимы в воде (кроме AgF), но растворяются в растворах аммиака, галогеноводородных кислот или основных галидов, с образованием комплексных соединений, например:



Для серебра практически нерастворимы галогениды и фосфаты. Сульфат и карбонат серебра плохо растворимы в воде.

Большое значение имеет реакция растворения галидов серебра в растворах тиосульфата натрия:

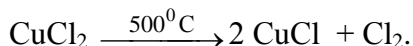


Данная реакция имеет место при закреплении фотоматериалов гипосульфитом натрия.

Соли Cu (I) можно получить в водной среде невозможно, так как она разлагает их с выделением меди.

Галогениды меди (I) имеют преимущественно ковалентный тип связи, поэтому они не похожи по свойствам на галогениды калия (ионный).

Галогениды меди (II) более устойчивы, чем соединения Cu (I). Разлагаются они только при нагревании:



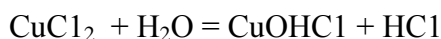
Устойчивость галогенидов в ряду: $\text{CuF}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{CuI}_2$ уменьшается. Так, при попытке получения иодида меди (II) по обменной реакции при обычной температуре протекает окислительно-восстановительная реакция:



Аналогичным образом неустойчивы цианиды и роданиды меди:



Соли Cu (II) подвергаются гидролизу с образованием основных солей:



Из водных растворов растворимые соли кристаллизуются в виде гидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Нерастворимыми соединениями меди (II) являются сульфид CuS , основной карбонат $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, оксалат CuC_2O_4 и фосфат меди $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Соли меди, серебра и золота взаимодействуют с сульфидами щелочных металлов с образованием нерастворимых осадков в воде – Ag_2S , Cu_2S , CuS , Au_2S_3 .

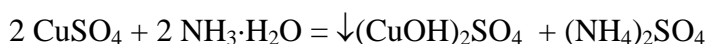
Основным исходным веществом для получения соединений золота (III) является золотохлористоводородная кислота.

Комплексные соединения

Элементы подгруппы меди склонны к образованию комплексных соединений, как катионных, так и анионных.

Особенно неустойчивые степени окисления для меди, золота (I) стабилизируются в комплексных соединениях, которые значительно прочнее, чем его простые соединения. В качестве лигандов выступают NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, галогены, амины и др., например: $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $\text{K}[\text{CuCl}_2]$, $\text{K}[\text{AgI}_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, с к.ч. = 2. Так, труднорастворимые галогениды серебра и меди (I) хорошо растворимы в аммиаке за счет образования прочного комплекса.

Для Cu (II) очень характерно образование комплексных соединений с к.ч. 4 и 6. Если к раствору сульфата меди (II) прилить раствор аммиака, то выпадает голубой осадок основной соли, который легко растворяется в избытке NH_3 с образованием комплексных соединений:



Для Au (III) наиболее характерны анионные комплексы, с к.ч. = 4, а для соединений Au (I) к.ч. = 2, например: $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ и др.

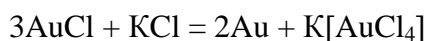
С повышением степени окисления атомов элементов подгруппы меди усиливаются кислотные свойства и способность образовывать анионные комплексы.

Окислительно-восстановительные свойства соединений

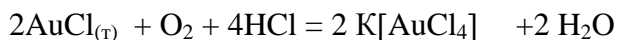
Для соединений меди и золота (I) характерны реакции диспропорционирования:



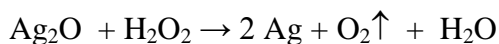
Поэтому при растворении AuCl в хлоридах щелочных металлов образуется нестойкий комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$, который диспропорционирует на Au и Au^{3+} :



Соединения этих металлов в степени окисления +1 обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Большинство соединений меди и золота легко окисляются, даже кислородом воздуха, переходя в устойчивые степени окисления Cu (II), Au (III), например:

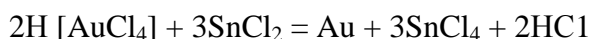


Окислительные свойства проявляют катионы меди, серебра и особенно золота в присутствии восстановителей. Например, Ag_2O окисляет пероксид водорода:



Большинство галидов при нагревании или действии света распадаются: $\text{AgCl} \xrightarrow{h\nu} 2\text{Ag} + \text{Cl}_2$. Это используют при приготовлении светочувствительных материалов.

Соединения Au(III) обладают сильными окислительными свойствами, особенно в хлоридных растворах, так как $E^\circ(\text{Au} + 4\text{Cl}^- = [\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e}^-) = 1,00\text{В}$. Поэтому из хлоридных растворов золото легко восстанавливается гидразином, щавелевой кислотой, углеродом, муравьиной кислотой, формальдегидом, хлоридом олова (II), диоксидом серы и другими восстановителями. Например, приведенная ниже реакция используется для обнаружения в растворе следов золота, так как образуется ярко окрашенный раствор коллоидного золота:



Известен купрат (III) $-\text{NaCuO}_2$, который получают из гидроксида меди (II) в щелочной среде с гипохлоритом натрия.

Окислительная активности в ряду соединений в степени окисления (III) от Cu – Au уменьшается.

Применение

Медь широко применима в промышленности, электротехнике, для производства сплавов: *бронза* – Cu (90%) Sn (10 %); *латунь* – Cu (60%) Zn (40%). Сплавы меди применяют для изготовления различной аппаратуры, деталей машин и инструментов.

Все растворимые соли Cu, Ag и Au – ядовиты. В небольших количествах ионы Ag^+ обладают бактерицидными свойствами.

Медь относится к *микроэлементам*, которые содержатся в минимальных количествах в организме человека, растений, животных. Присутствие их в организме необходимо для нормальной жизнедеятельности организмов.

Соединения меди: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ используют для минеральных красок, для борьбы с вредителями, болезнями растений в сельском хозяйстве. Cu_2O – для окраски стекол, эмалей в красный цвет.

Серебро используют для покрытия радиодеталей (в целях повышения электропроводности и устойчивости к коррозии), для изготовления зеркал (нитрат серебра), медицине, гальванотехнике.

Золото является главным валютным металлом большинства стран. В виду мягкости золото широко применимо в виде сплавов с медью, серебром, платиной. Золотые изделия обычно изготавливают с медью (58,3 % Au – 583 проба). Этот сплав менее ковкий и более тверд, чем чистое золото.

Металлическое золото и его сплавы применяют для изготовления лабораторной посуды, деталей аппаратов, применяемых в физико-химических исследованиях, а также для покрытий различных предметов из фарфора, металла. AuCl_3 применим для получения красного стекла (золотой рубин). Изотопы Au применяют в медицине для лечения злокачественных заболеваний.

Вопросы и упражнения

1. Напишите электронные формулы атомов элементов подгруппы меди. Назовите их характерные степени окисления.
2. Назовите важнейшие природные соединения меди. В чем состоит сущность пи-рометаллургического производства меди?
3. Какие процессы, протекают при электролитическом рафинировании меди?
4. *Оцените верность утверждения:* селективное разделение меди и золота возможно концентрированной соляной кислотой при нагревании, так как золото малоактивный металл.
5. Сравните поведение меди, золота и серебра в азотной кислоте: а) различной концентрации ($\text{HNO}_{3(\text{раз.})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$); б) в присутствии газообразного хлора; в) в присутствии соляной кислоты. Напишите соответствующие уравнения реакций.
6. Предложите способ получения гидроксида меди (II). Почему он растворяется в концентрированных растворах щелочей и аммиака?
7. Как объяснить, что при добавлении к раствору сульфата меди (II) иодида калия выделяется йод?
8. В чем проявляется ценность меди, золота и серебра для человека?
9. Вычислите массу оксида меди (II), образовавшегося при разложении 200 г гидроксида меди (II), содержащего 25 % примесей?
10. Можно ли разделить гидроксиды меди (II) и золота (III) действием щелочи на осадок, содержащий эти гидроксиды?
11. При термическом разложении 17 г нитрата серебра с образованием серебра, оксида азота (IV) и кислорода поглотилось 15,5 кДж теплоты. Определите энтальпию образования нитрата серебра, если энтальпия образования оксида азота (IV) равна 33,5 кДж/моль. *Ответ:* 121 кДж/моль.

3.2. Элементы подгруппы II В

К элементам II В подгруппы с конфигурацией внешнего электронного уровня $ns^2(n-1)d^{10}$ относятся Zn, Cd, Hg. Конфигурация $6s^2$ характеризуется высокой устойчивостью, поэтому устойчивая степень окисления этих элементов +2 (сходство с элементами подгруппы II А). В отличие от элементов подгруппы II А, цинк, кадмий, ртуть не образуют устойчивых пероксидов, гидридов, нитридов.

Распространение в природе получение

Содержание цинка в земной коре приблизительно 0,01 %. Цинк и его аналоги входят в состав полиметаллических руд. Кадмий довольно редкий элемент ($\approx 10^{-5}$ %), собственных руд не образует и чаще сопутствует цинку. Ртуть иногда встречается в самородном состоянии (в виде вкраплений в горные породы). В Италии встречались колодцы на дне которых находилась до 4,5 т ртути.

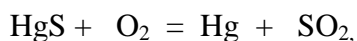
К важнейшим минералам металлов относят: ZnS – цинковая обманка (*сфалерит*); ZnCO_3 – *галмей*; CdS – *гринокит*; HgS – *киноварь*.

Все металлы получают пирометаллургическим способом, состоящим из окислительного обжига сульфидов, с последующим восстановлением оксидов углем, например, $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$.

Кроме того, цинк получают *электролитическим способом*. Для этого цинковую руду обрабатывают серной кислотой и полученный раствор сульфата цинка подвергают электролизу.

Кадмий в отличие от цинка собственных руд не образует, является довольно редким элементом (табл.3.3). Чаще всего он входит в состав цинковых руд, особенно ZnS . Из отходов цинкового производства, обработанных серной кислотой, металлический кадмий выделяют цинком: $\text{CdSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cd} + \text{ZnSO}_4$.

Металлическую ртуть получают путем обжига руды, при этом ртуть выделяется в виде паров:



которые конденсируются в охлажденном приемнике.

Физические свойства

При обычных условиях все металлы подгруппы цинка имеют серебристо-белый цвет, диамагнитны, имеют относительно низкие температуры кипения и плавления ([табл.3.3](#)).

Ртуть – единственный металл, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии. Кадмий же ковкий, тягучий металл. Цинк – хрупок, но при 100–150 °С становится ковким, а при 200 °С – снова хрупким. Все металлы легкоплавки и летучи.

Из [табл.3.3](#) следует, что увеличение радиуса атома происходит от цинка к кадмию, а при переходе к ртути радиус атома уменьшается.

Таблица 3.3

Некоторые свойства элементов подгруппы цинка

Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	Ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$, В	Тпл., °С	Ткип., °С	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Zn	0,107	7,13	9,38	-0,76	419,5	907	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,6
Cd	0,118	8,65	8,99	-0,40	321	767	$8 \cdot 10^{-5}$	1,7
Hg	0,113	13,55	10,43	0,85	-39	357	$6 \cdot 10^{-7}$	1,9

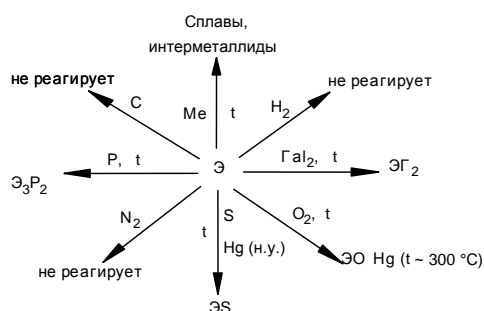
Энергия ионизации при переходе от Zn к Cd увеличивается и резко возрастает у Hg. Это объясняется как “лантаноидным сжатием”, так и экранированием $6s^2$ -электронов $5d^{10}$ и $4f^{14}$ - электронами.

Химические свойства

По химическим свойствам Zn и его аналоги менее активны, чем подгруппа Ca. В ряду от Zn к Hg химическая активность металлов уменьшается (табл.3.3). Если цинк и кадмий в некоторых отношениях похожи на s-элементы, то ртуть ближе к серебру или меди. В воде эти металлы не растворимы, так как их поверхность покрыта слоем труднорастворимого гидроксида.

Отношение к неметаллам. Zn и Cd окисляются кислородом уже при комнатной температуре, образуя прочную оксидную пленку, Hg – только при нагревании, с образованием HgO.

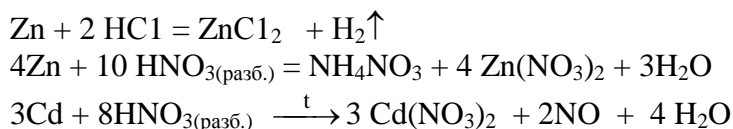
При нагревании все металлы взаимодействуют с галогенами, серой и фосфором, что можно представить в виде схемы:



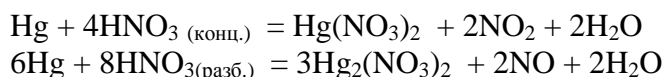
Ртуть с галогенами и S реагирует уже при обычной температуре, с образованием HgCl₂ и HgS. Эту реакцию используют для связывания токсичной металлической ртути, посыпая разлитую Hg порошком серы. Ртуть способна растворять многие металлы, образуя с ними частью жидкие, частью твердые растворы (*амальгамы*). Данный принцип лежит в основе разделения золота от неметаллических примесей.

Отношение к кислотам и щелочам. В электрохимическом ряду напряжений Zn, Cd, стоят до H, а Hg – после водорода (см. прил., табл.1). Поэтому, Zn активно взаимодействует

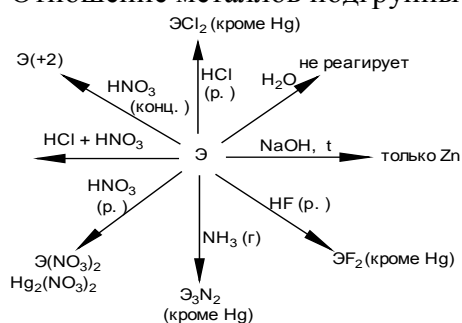
вует как с разбавленными, так и с концентрированными кислотами, а кадмий взаимодействует менее энергично, например:



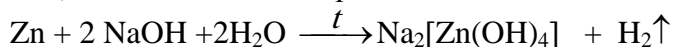
Ртуть взаимодействует только с кислотами – окислителями, образуя производные как Hg (+1), так и Hg (+2):



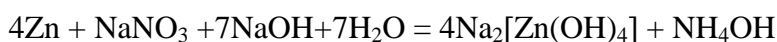
Отношение металлов подгруппы цинка к кислотам можно представить схемой:



В отличие от кадмия и ртути Zn при нагревании взаимодействует с растворами щелочей, с выделением водорода:



Благодаря высокой восстановительной способности цинк может восстанавливать нитраты до аммиака:



Из водных растворов цинкат натрия выпадает в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Соединения металлов

В связи с устойчивостью конфигурации $6s^2$ ртуть обладает отличительными свойствами от свойств Zn и Cd. В частности, соединения ртути (II) малоустойчивы. От Zn к Hg устойчивость соединений падает.

В отличие от цинка и кадмия ртуть способна образовывать соединения кластерного радикала Hg_2^{+2} . Атомы связаны ковалентной связью $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, т.е. снова возникает конфигурация $6s^2$. Степень окисления ртути в этих соединениях принимается равной +1. Для ртути (I) известен оксид, галогениды, некоторые соли.

Оксиды. Элементы подгруппы цинка образуют с кислородом оксиды. Все они – кристаллические вещества, нерастворимые в воде.

Некоторые свойства оксидов элементов подгруппы IIВ представлены ниже:

	ZnO	CdO	HgO	Hg ₂ O
	бел.	корич.	красн. или оранж.	черн.
T _{пл.} , °C	1975	возгоняется при 700 °C	разлагается при > 400 °C	разлагается при > 100 °C

Оксиды цинка и кадмия – амфотерны, а HgO обладает основными свойствами. Со щелочами ZnO образует анионный комплекс K₂[Zn(OH)₄], а при растворении в кислотах – аквакомплекс:



Поэтому для этих элементов характерны кристаллогидраты, например: Zn(NO₃)₂·2H₂O; ZnSO₄·7H₂O; Cd(NO₃)₂·4H₂O; Hg(NO₃)₂·2H₂O.

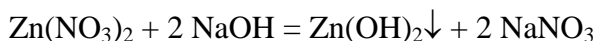
Существующий субоксид ртути (I) Hg₂O имеет строение:

```

    Hg
     \
      O
     /
    Hg
  
```

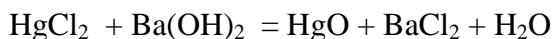
Он проявляет окислительно-восстановительные свойства в зависимости от условий. Для него характерна реакция диспропорционирования: $\text{Hg}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{HgO} + \text{Hg}$, поэтому не всегда удается получить данное соединение.

Гидроксиды. Обменной реакцией взаимодействия солей металлов IIВ группы со щелочами могут быть получены гидроксиды Zn(OH)₂, Cd(OH)₂, например:

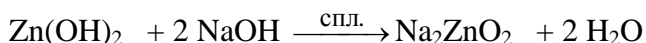
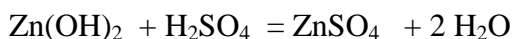


Это белые кристаллические вещества; термически нестойки, при нагревании (> 125–130 °C) переходят в соответствующие оксиды.

Гидроксид ртути Hg(OH)₂ – получить не удастся, так как он разлагается уже в момент образования:



В ряду гидроксидов от Zn(OH)₂ к Hg(OH)₂ происходит усиление основных и окислительных свойств. Так, Zn(OH)₂ является типичным амфотерным соединением:

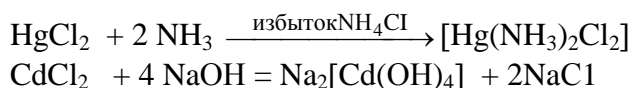


Cd(OH)₂ проявляет кислотные свойства в меньшей степени, но при длительном нагреве в концентрированном растворе щелочи образует гидроксокомплекс: K₄[Cd(OH)₆], который легко разлагается водой.

Все гидроксиды хорошо растворимы в избытке аммиака, образуя аммиакаты [Э(NH₃)₄](OH)₂. Однако комплексный ион цинка более устойчив: K_{нест.}[Zn(NH₃)₄]²⁺ = 4·10⁻¹⁰, K_{нест.}[Cd(NH₃)₄]²⁺ = 8·10⁻⁸.

Соли. В настоящее время известны *галогениды* с общей формулой ЭГ₂. Все они кроме ZnF₂, HgBr₂, HgI₂ растворимы в воде, в избытке аммиака и в растворах щелочей, например:





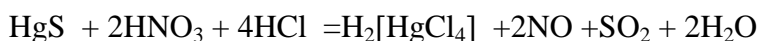
В разбавленных растворах аммиака сулема HgCl_2 образует нерастворимое амидное соединение HgNH_2Cl [2]:



Некоторые соли ртути – $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 (сулема) довольно хорошо растворяются в воде, но при этом не диссоциируют (их растворы не проводят электрический ток).

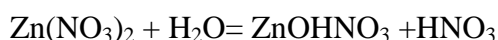
Сульфиды получают действием сульфида аммония на сульфатные растворы цинка или кадмия, а также действием H_2S (CdS , HgS). Образовавшиеся ZnS – CdS – HgS бывают белого, желтого и черного цветов, соответственно.

В избытке сульфидов щелочных металлов растворяется HgS с образованием комплексных солей типа $\text{Na}_2[\text{HgS}_4]$, а также в царской водке:



Сульфид цинка не растворяется в растворах слабых кислот (CH_3COOH), но растворяется в растворах сильных кислот ($\text{HCl}_{\text{разб}}$). Сульфид кадмия вообще не растворим в кислотах.

Соли подгруппы цинка подвержены гидролизу как катионы слабых оснований, например:



Соли ртути (I) неустойчивы. Исходным веществом для получения других солей Hg^+ служит его нитрат – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Нерастворимая соль Hg_2Cl_2 (каломель) представляет собой белый порошок. Сульфид (Hg_2S), цианид ртути (I) ($\text{Hg}_2(\text{CN})_2$) не получены, так в момент получения они диспропорционируют: $\text{Hg}_2(\text{CN})_2 = \text{Hg} + \text{Hg}(\text{CN})_2$.

Комплексные соединения

Катионы подгруппы цинка образуют многочисленные производные анионных комплексов типа $\text{M}_2[\text{Э}(\text{SCN})_4]$, $\text{M}_2[\text{Э}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{M}_2[\text{Э}(\text{NO}_3)_4]$, по устойчивости относящиеся к двойным солям, а также кристаллогидраты, например $\text{M}_2[\text{Э}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Устойчивость галогенидных комплексов в ряду $\text{Zn}^{+2} - \text{Cd}^{+2} - \text{Hg}^{+2}$ увеличивается, так как в этом направлении возрастает электронно-донорная способность катионов, вследствие увеличения их электронного радиуса. Для Zn и Cd характерны к.ч. 4 и 6, для Hg – 2, 4, 6.

Комплексные галиды цинка малоустойчивы, их можно отнести к двойным солям, а комплексные галиды ртути (+2) – достаточно устойчивы и легко образуются растворением, например иодида ртути в избытке иодида калия: $\text{HgI}_2 + 2 \text{KI} = \text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

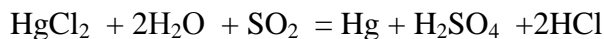
Тетраиодомеркурат (II) калия является важным аналитическим реактивом на аммиак:



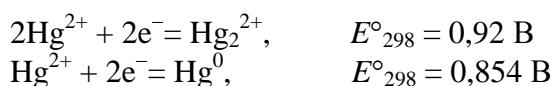
так называемый реактив Несслера.

Окислительно-восстановительные свойства соединений

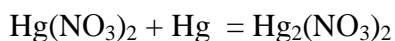
Соединения элементов подгруппы цинка в степени окисления (II) проявляют окислительные свойства, которые в ряду от цинка к ртути возрастают, например:



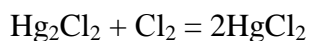
Так, если просуммировать реакции:



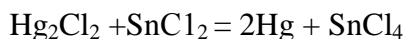
то получим: $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} = \text{Hg}_2^{2+}$, ЭДС которой равен $0,92 - 0,854 = 0,067 \text{ В}$. Следовательно, ионы Hg^{2+} в присутствии Hg способны превращаться в Hg_2^{2+} по реакции:



В зависимости от условий соединения ртути (I) могут проявлять как восстановительные, например:



так и окислительные свойства:



Применение

Цинк применяется для нанесения покрытий на железные и стальные изделия с целью защиты их от коррозии; для изготовления сплавов с алюминием, медью и магнием; для изготовления гальванических элементов.

Кадмий широко поглощает медленные нейтроны, поэтому кадмиевые стержни применяют в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции. Используется кадмий в щелочных аккумуляторах и для получения легкоплавких сплавов. Сплавы $\text{Cd} - \text{Cu}$ (кадмиевая бронза) служат для изготовления телеграфных, телефонных и троллейбусных проводов, так как они обладают повышенной прочностью и износостойкостью, чем медь. Подобно цинку кадмий используется для покрытий стальных изделий (в морской воде).

Металлическая ртуть применяется в различных приборах: термометры, кварцевые лампы, диффузионные вакуумные насосы и др. Её используют в качестве катода («–») при получении индия, галлия, натрия при электролизе растворов, а также в качестве катализатора при получении ряда органических веществ. Пары ртути и все её соединения ядовиты.

Использование соединений цинка и его аналогов весьма разнообразно. Так, сульфиды этих металлов применяют в производстве красок. Препараты ртути, цинка применяют в медицине. Так, HgCl_2 (сулема) используют как сильнодействующее дезинфицирующее средство. Сульфид цинка ZnS способен люминесцировать – светиться в темноте после предварительного освещения. На этом основано его применение при работе с радиоактивными препаратами и в рентгентехнике. Сульфид кадмия CdS применяется в качестве фо-

тосопротивления, т.е. вещества электросопротивление которого зависит от интенсивности падающего на него света.

Вопросы и упражнения

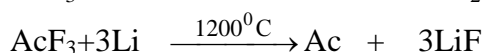
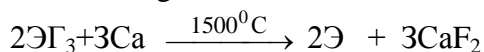
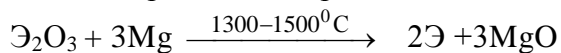
1. В чем проявляется сходство и отличие элементов подгруппы II А и II В?
2. Приведите формулы основных минералов цинка, кадмия и ртути.
3. Какова сущность пирометаллургического способа извлечения цинка и кадмия из сульфидных руд? Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Опишите процессы, протекающие в электролитическом способе получения цинка.
5. Какие процессы протекают при переходе: $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2$?
6. Чем объяснить устойчивость цинка и кадмия на воздухе?
7. Почему ртуть не вытесняет водород из кислот?
8. Охарактеризуйте поведение цинка и кадмия в растворах щелочей, кислот. Напишите соответствующие уравнения.
9. Чем можно объяснить то, что цинк реагирует с серой при нагревании, а ртуть – при обычных условиях, хотя цинк является более активным металлом?
10. Найдите слово, противоречащее смыслу текста: В отличие от цинка и кадмия ртуть способна образовывать соединения кластерного радикала Hg_2^{2+} . В нем атомы связаны ковалентной связью $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, т.к. снова возникает конфигурация $6s^2$. Степень окисления ртути в этих соединениях +2.
11. Оцените возможность коррозии серебра с образованием $[\text{AgBr}_2]^-$ в растворе, содержащем 0,1 моль/л HBr и 0,001 моль/л $[\text{AgBr}_2]^-$, если $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$, и $E^\circ([\text{AgBr}_2]^-/\text{Ag}, \text{Br}^-) = 0,07 \text{ В}$.

3.3. Элементы подгруппы III В

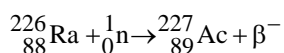
Скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac составляют подгруппу скандия, элементы подгруппы III В. Внешний валентный слой их отвечает формуле $(n-1)d^1ns^2$. Наличие одного электрона на d -подуровне обуславливает малую устойчивость данной конфигурации. Поэтому все элементы подгруппы скандия имеют постоянную степень окисления +3.

Способы получения

В земной коре элементы подгруппы скандия очень распылены и отдельных минералов не образуют. Получают их обычно электролизом расплавов хлоридов или чаще металлотермической обработкой хлоридов и оксидов:



Ас –также искусственным путем в ядерных реакторах:



Физические и химические свойства

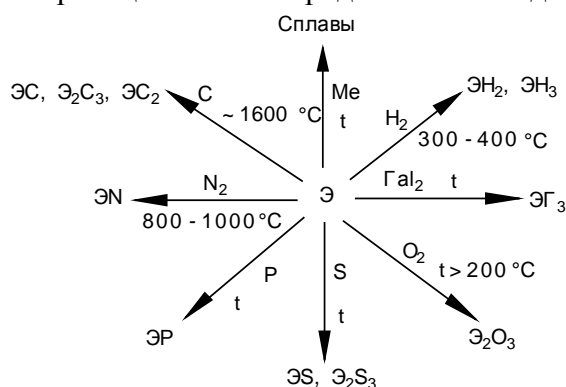
В виде простых веществ элементы подгруппы скандия – белые металлы. Это весьма активные металлы, уступая по химической активности только щелочным и щелочноземельным металлам. Основные характеристики металлов представлены в [табл. 3.4](#).

Таблица 3.4

Некоторые свойства элементов подгруппы скандия

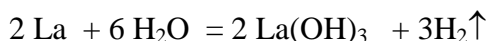
Металл	Рат, нм	Плотность, г/см ³	Ион, эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^{+3} + 3\text{e}^- = \text{Э}, \text{В}$	Т _{пл.} , °С	Т _{кип.} , °С	Содержание в земной коре, %
Sc	0,164	3,02	6,56	– 2,08	1541	2850	$3 \cdot 10^{-4}$
Y	0,181	4,47	6,21	– 2,37	1528	3322	$2,6 \cdot 10^{-4}$
La	0,187	6,17	5,57	– 2,52	920	3450	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Ac	0,203	10,1	5,12	– 2,6	1050	3590	$5 \cdot 10^{-15}$

Отношение к неметаллам. При более сильном нагревании скандий, иттрий, лантан, актиний реагируют с большинством неметаллов, а при сплавлении – с металлами. Эти реакции можно представить в виде схемы:



В ряду Sc –Y– La – Ас активность заметно возрастает, о чем свидетельствуют значения их электродных потенциалов (табл. 3.4).

Скандий вследствие пассивирования с водой не реагирует, а лантан уже при обычных условиях медленно разлагает воду:

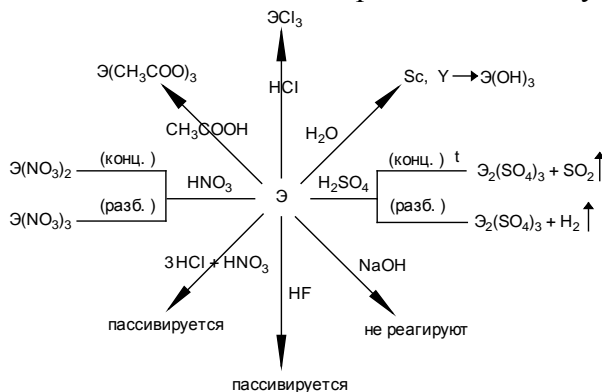


С основными кислотами (HF, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH) металлы реагируют уже на холоде, медленно окисляются на воздухе, и резко увеличивают свою активность при

нагревании. Все металлы легко взаимодействуют с разбавленными кислотами (HCl, H₂SO₄, HNO₃) причем в разбавленной азотной кислоте выделяется нитрат аммония:



Схематично это можно представить следующим образом:



Металлы подгруппы скандия химически инертны в растворах щелочей.

Соединения металлов

Практически во всех своих соединениях элементы группы III В проявляют степень окисления +3. При этом устойчивость бинарных соединений от Sc к Ac растет. Соединения Э³⁺ чаще всего белые кристаллические вещества.

Соединения с неметаллами. Скандий и его аналоги образуют с бором, углеродом, кремнием, азотом, фосфором, серой тугоплавкие соединения, часто с металлическими свойствами, например ScN, LaC₂, Sc₅Si₃, Sc₃Si₅, ScSi₂, YB₂, YB₆, LaB₆. Многие из них не обладают стехиометрическим составом.

Гидриды. Это в основном твердые соединения типа ЭН₂ (при недостатке водорода) и ЭН₃ (при избытке); электропроводны. Гидриды ЭН₂ легко окисляются кислородом и реагируют с водой: ЭН₂ + 6Н₂О = 2Э(ОН)₃ + 5Н₂.

Галогениды. При обычных условиях это твердые вещества, причем температура плавления фторидов (~1 400 °С) существенно выше, чем остальных галогенидов (от 700 до 1 000 °С). Фториды в отличие от остальных соединений этого типа негигроскопичны и нерастворимы в воде. Устойчивость соединений в ряду ЭГ₃, ЭСl₃, ЭВг₃, ЭI₃ убывает.

Галогениды ЭГ₃ (Г = Сl, Вг, I) гидролизуются обычно по схеме: ЭГ₃ + 3Н₂О = Э(ОН)₃ + 3НГ.

При нагревании образуются оксогалогениды типа ЭОГ.

Оксиды. Все оксиды – тугоплавкие белые кристаллические вещества, плохо растворимые в воде и щелочах и хорошо – в разбавленных кислотах, особенно при нагревании. Некоторые свойства оксидов приведены ниже:

Оксид	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ac ₂ O ₃
Энтальпия образования				
ΔH° _{298, кДж/моль}	2450	2430	280	–
Температура плавления				
T _{пл.} , °С	1908	1905	1795	–

Основные свойства усиливаются →



С водой оксиды взаимодействуют с образованием гидроксидов: $\text{Э}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Э}(\text{OH})_3$, $\Delta H_{298}^\circ < 0$. Это взаимодействие усиливается в ряду Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Ac_2O_3 .

Гидроксиды. При обработке солей Э^{3+} растворами щелочей (или водным аммиаком) получают белые студнеобразные осадки $\text{Э}(\text{OH})_3$, трудно растворимые в воде, но растворимые в минеральных кислотах. При нагревании они постепенно теряют воду и превращаются в оксиды:



Исключая амфотерный $\text{Sc}(\text{OH})_3$, гидроксиды являются довольно сильными основаниями, причем основные свойства усиливаются от $\text{Sc}(\text{OH})_3$ до $\text{Ac}(\text{OH})_3$. Они растворимы в минеральных кислотах с образованием соответствующих солей. Многие из них выделяются в виде различных кристаллогидратов.

Применение

Sc, Y, La используются как легирующие добавки при изготовлении специальных сплавов, стойких к высоким температурам и коррозии.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ применяются в качестве катализаторов в производстве огнеупорной керамики, ферритов, лазерных материалов. Оксид иттрия Y_2O_3 является одним из составляющих высокотемпературных сверхпроводящих материалов. La и его оксид широко используются при изготовлении оптических приборов.

В радиотехнике и радиоэлектронике нашли применение халькогениды скандия. В последнее время получены высокотемпературные проводники на основе оксидов стронция и лантана.

Вопросы и упражнения

1. Напишите уравнение образования двойных солей лантана типа $\text{M}^{1+}[\text{Э}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{M}_2^{1+}[\text{Э}(\text{NO}_3)_5]$, $\text{M}^{1+}[\text{Э}(\text{CO}_3)_2]$.

2. Как получают гидроксиды Sc, La? Составьте уравнения реакций, лежащих в основных способах получения.

3. Какой из гидроксидов подгруппы скандия обладает амфотерными свойствами? Докажите их с помощью соответствующих уравнений.

4. Есть ли отличие в поведение скандия в концентрированных растворах азотной и серной кислот. Подтвердите свой вывод соответствующими уравнениями реакций.

5. Растворим ли лантан во фтористоводородной кислоте?

6. Какой из металлов подгруппы скандия будет более активно растворяться в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4)? Составьте уравнения реакций.

7. Найдите слова, противоречащие смыслу текста: Все оксиды скандия, иттрия, лантана тугоплавкие белые кристаллические вещества, плохо растворимые в воде и щелочах и хорошо – в разбавленных кислотах, особенно при нагревании. Соответствующие им гидроксиды получают обменной реакцией взаимодействия солей со щелоча-

ми. Эти гидроксиды хорошо растворимы в щелочах, но не растворимы в минеральных кислотах. Причем основной характер гидроксидов усиливается от $\text{Sc}(\text{OH})_3$ до $\text{Ac}(\text{OH})_3$.

8. Сколько скандия выделится на катоде при пропускании через расплав ScCl_3 тока силой 10А в течение 20 ч?

9. При работе гальванического элемента $\text{Sc}|\text{Sc}(\text{NO}_3)_3||\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3|\text{Cr}$ восстановилось до свободного металла 31,2г хрома. На сколько уменьшилась масса скандиевого электрода?

10. Имеются растворы одинаковой молярности $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Для какого из этих растворов значение рН больше и почему?

3.4. Элементы подгруппы IVB

Побочную подгруппу 4 группы Периодической системы образуют элементы: Ti, Zr, Hf, Ku. Это полные аналоги с конфигурацией валентного слоя $ns^2(n-1)d^2$. Наиболее характерная степень окисления элементов подгруппы титана: +4. Титан может проявлять дополнительно степень окисления (с.о.) +2, +3. Координационные числа Ti – 6, реже 4; Zr и Hf – 6, 7 и 8.

Распространение в природе и получение

В виду высокой химической активности d-элементы 4 подгруппы в свободном виде в природе не встречаются. Титан - довольно распространенный в природе элемент (см. [табл.3.5](#)).

Таблица 3.5.

Некоторые свойства элементов IVB подгруппы

Металл	R ат, нм	Плотность, г/см ³	Ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процессов, В	Тпл., °С	Ткип., °С	Содержание в земной коре, масс. %
Ti	0,1462	4,5	6,82	- 1,17 Э ^{+/+} /Э - 1,628 Э ⁺² /Э - 1,21 Э ⁺³ /Э	1677	3277	0,44
Zr	0,160	6,5	6,84	- 1,56 Э ^{+/+} /Э	1855	4474	2·10 ⁻³
Hf	0,159	13,2	7,5	- 1,70 Э ^{+/+} /Э	2222	5280	3·10 ⁻⁴

Среди его 70 минералов наиболее важные: TiO_2 – рутил, FeTiO_3 – ильменит, CaTiO_3 – перовскит.

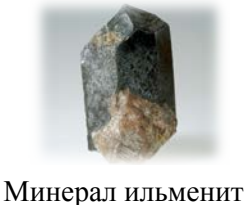


Минерал рутил

Это радиоактив-
Получение
центрирования
рождений их руд

Цирконий – относится к редким элементам (табл. 3.5). Его минералы ZrSiO_4 – циркон, ZrO_2 – бадделейт.

Гафний – является спутником Zr в минералах, т.к. собственных минералов не образует. Его содержание в земной коре еще меньше – $3 \cdot 10^{-4}$ мас. %.



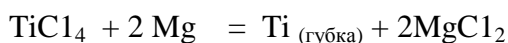
Минерал ильменит

Химический аналог Hf – 104 элемент Кю был синтезирован в 1964г. в СССР (г. Дубна). ный элемент. С периодом полураспада 0,1 сек. этих металлов затруднено необходимостью кон- их из природных продуктов, т.к. богатых место- не существует.

Получают эти металлы в основном пирометаллургическими способами из оксидов:



TiCl_4 – летучая жидкость ($T_{\text{кип.}} = 136^\circ\text{C}$). После конденсации и очистки хлорид титана восстанавливают магнием или кальцием:



Титановую губку переплавляют в вакууме, это позволяет получить чистый металл. Особо чистые металлы получают термическим разложением в вакууме их тетраидов (рис.3.2).

На рис.3.2. изображен сосуд из тугоплавкого стекла для получения титана. Через отверстие А пропускается титан – порошок и йод, через отверстие Б откачивается воздух.

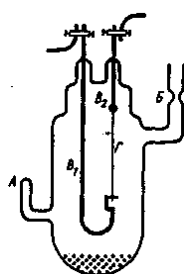
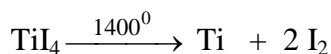


Рис.3.2.Сосуд для получения титана термической диссоциацией TiI_4

Электроды B_1 , B_2 – вольфрамовые, проволока Г – из титана. В ходе процесса сосуд нагревается до 600°C в электрической печи, а проволока нагревается до $1100 - 1400^\circ\text{C}$ электрическим током.

При 200°C титан и йод взаимодействуют с образованием иодида титана TiI_4 , который при 377°C летит (сублимируется) в виде паров, соприкасаясь с раскаленной титановой проволокой, а при $1100 - 1400^\circ\text{C}$ разлагается:



Чистый титан оседает на проволоке, а пары йода конденсируются на холодных частях прибора. Большинство примесей, содержащихся в титане не реагирует с йодом, или не образует летучих соединений – иодидов при 377°C . Титан, полученный этим способом, очень пластичен, прочен и легко поддается механической обработке.

Физические свойства

Ti, Zr, Hf – тугоплавкие серебристо-белые металлы. Чистые металлы легко поддаются механической обработке: вытягиваются в нити, прокатываются в фольгу. Они стойки против коррозии, сплавы их имеют высокие температуры плавления $T_{\text{пл.}}$, внешне в ре-

зультате покрытия поверхности оксидными пленками они напоминают сталь. Титан относится к *легким*, а Zr и Hf к *тяжелым* металлам.

Атомные радиусы от Ti к Zr увеличиваются, а от Zr к Hf из-за «лантаноидного» сжатия почти одинаковые. Поэтому свойства Zr и Hf очень близки, их трудно разделять.

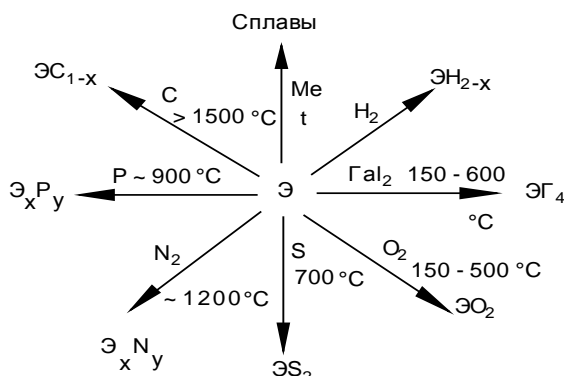
Увеличение потенциала ионизации в группе сопровождается уменьшением химической активности от Ti к Hf.

Химические свойства

При обычной температуре металлы являются коррозионно стойкие, но при нагревании их активность заметно возрастает. Характерной особенностью подгруппы титана является образование твердых растворов и фаз внедрения с неметаллами (H, C, B, N, O)

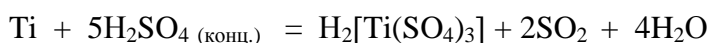
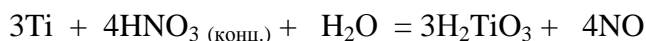
Отношение к неметаллам. При высоких температурах они образуют хлориды TiCl_4 (150 – 400 °C), нитриды ZrN (800 °C), оксиды TiO_2 (800 °C), карбиды HfC (1 000 °C).

Отношение металлов подгруппы титана к неметаллам можно представить следующей схемой:



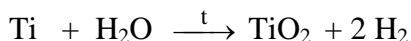
Титан и его аналоги способны активно поглощать водород, при этом образуются гидриды нестехиометрического состава ЭН и ЭН₂. Они занимают промежуточное положение между твердыми растворами и солеподобными (ионными) гидридами типа CaH_2 .

Отношение к кислотам. В ряду напряжений все металлы расположены до водорода. Однако они вполне устойчивы по отношению к воде и минеральным кислотам, за исключением HF. Интересно отметить, что при нагревании они реагируют со слабыми концентрированными органическими кислотами (уксусной CH_3COOH , щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), хотя практически не реагируют с концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 :

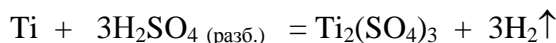


Эта особенность обусловлена наличием на поверхности металлов плотной пленки оксидов ЭO_2 , уплотнение которой происходит в окислительной среде. Так, коррозионная стойкость титана превышает стойкость нержавеющей стали.

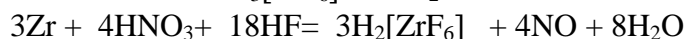
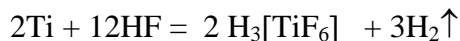
Титан, лишенный пленки, при нагревании реагирует с водой с выделением водорода:



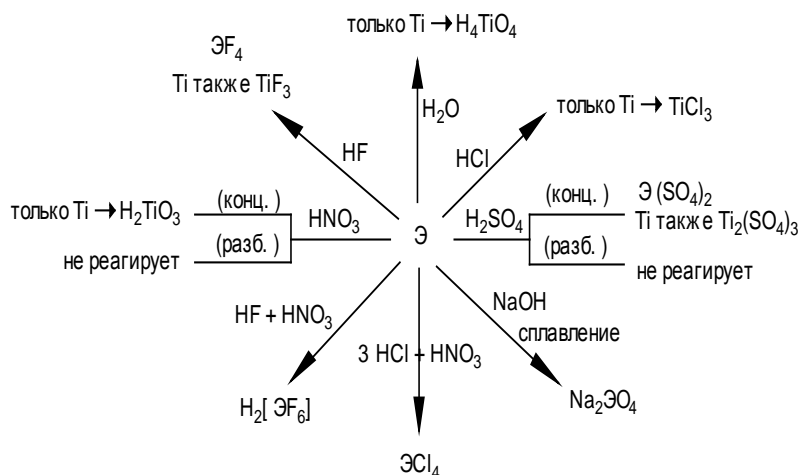
Эта реакция используется для очистки газов от паров воды. Кроме того Ti растворяется в разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4 :



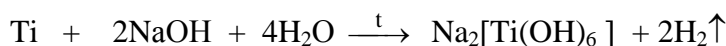
Все металлы растворяются в плавиковой кислоте HF, в смесях кислот: HF + HNO₃ и HCl + HNO₃, образуя комплексы:



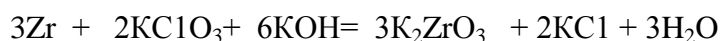
Отношение металлов подгруппы титана к кислотам и щелочам можно представить в виде схемы:



Отношение к щелочам. В некоторой степени Ti растворяется в разбавленных щелочах при нагревании:



Являясь типичными *d*-металлами с растворами щелочей эти металлы не реагируют, но сплавляются со щелочами в присутствии окислителей, образуя цирконаты, ниобаты, гафнаты например:

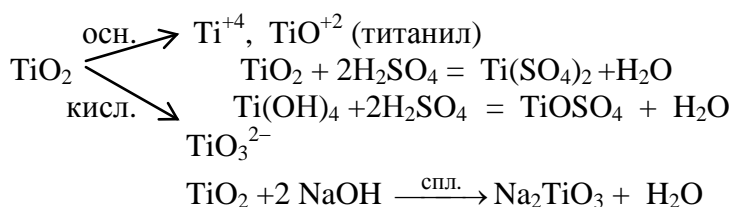


Соединения металлов

Элементы подгруппы титана образуют ряд соединений в с.о. +4. Стабильность соединений в с.о. +4 в пределах группы сверху вниз растет, поэтому титан легко восстанавливается до более низких степеней окисления, а для циркония и гафния наиболее характерна степень окисления +4. Соединения в с.о. +2 и +3 известны только для титана.

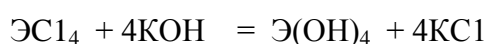
Оксиды. При нагревании в атмосфере кислорода титан, цирконий и гафний сгорают с образованием диоксидов ЭO₂. Это белые тугоплавкие вещества: TiO₂ (1 855 °C) – ZrO₂ (2 687 °C) – HfO₂ (2 790 °C). В целом, металлы амфотерны, но кислотные и основные свойства выражены слабо.

В ряду оксидов TiO₂ – ZrO₂ – HfO₂ их основные свойства увеличиваются. Химически оксиды довольно инертны. На холоде они не растворяются в воде, в щелочах и разбавленных кислотах (кроме HF). При длительном нагреве ЭO₂ медленно взаимодействуют с концентрированными кислотами, а при сплавлении – со щелочами:



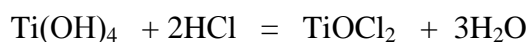
Для титана известны также оксиды TiO и Ti_2O_3 . Они получают восстановлением TiO_2 металлическим титаном. Связь в них преимущественно ионная. Это основные оксиды.

Гидроксиды подгруппы титана можно выразить формулой $\text{Э}(\text{OH})_4$. Фактически это белые, студенистые осадки переменного состава $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, склонны к образованию коллоидных растворов, плохо растворимы в воде, амфотерны. Получают их действием щелочей на водные растворы солей:



Однако, для титана основные и кислотные свойства выражены очень слабо. При переходе к $\text{Zr}(\text{OH})_4$ и $\text{Hf}(\text{OH})_4$ основные свойства усиливаются.

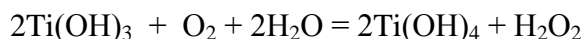
Свежеосажденные осадки (α -форма $\text{H}_4\text{ЭO}_4$) значительно реакционноспособны и хорошо растворяются в кислотах, например:



При длительном стоянии или при нагревании они подвергаются старению с образованием микроскристаллической β -формы, устойчивой по отношению к кислотам (кроме HF и концентрированной H_2SO_4). Старение характерно и для $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

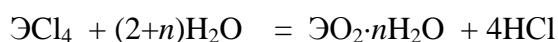
Все они не взаимодействуют с концентрированными растворами щелочей, а кислотные свойства проявляют только при сплавлении со щелочами, с образованием титанатов, цирконатов и гафнатов.

Для титана известен $\text{Ti}(\text{OH})_3$, обладающий только основными свойствами, хорошо растворим в кислотах с образованием солей, например $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, который в водном растворе существует в виде аквакомплексов: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ фиолетового цвета. Соединения титана +3 неустойчивы и в водных растворах окисляются кислородом воздуха:

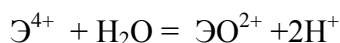


Соли. В настоящее время известны все галогениды подгруппы титана в степени окисления +4. Все они твердые бесцветные вещества, кроме хлорида титана TiCl_4 , который является жидкостью. Молекулы ЭГ_4 – устойчивы, имеют преимущественно ковалентный тип связи. Все они легко гидролизуются.

Степень гидролиза солей от Ti^{4+} к Hf^{4+} уменьшается, что связано с возрастанием основных свойств. В разбавленном растворе гидролиз протекает полностью с образованием гидратированных оксидов:



На промежуточных стадиях гидролиза $\text{Э}(+4)$ образуются устойчивые комплексные катионы ЭO^{2+} :



Эти ионы: титанил (TiO^{2+}), цирконил ZrO^{2+} , гафний HfO^{2+} устойчивы и существуют в твердом состоянии, например: TiOCl_2 (хлорид титанила), TiOSO_4 и др. Они образуются и при взаимодействии оксидов, гидроксидов с кислотами в водных растворах (см. выше). Возможно выделение свободных оксидов $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

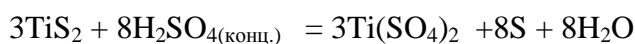
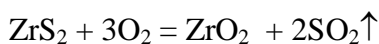
Галогениды – координационно ненасыщенные соединения, поэтому взаимодействуют с галогенидами щелочных металлов: $\text{TiCl}_4 + 2\text{KCl} = \text{K}_2[\text{TiCl}_6] + 4\text{HCl}$.

С увеличением степени окисления связь в галогенидах существенно изменяется: TiCl_2 , TiCl_3 кристаллы с ионным характером, а TiCl_4 летучая жидкость, в них связь близка к ковалентной.

В ряду $\text{TiF}_4 - \text{TiCl}_4 - \text{TiBr}_4 - \text{TiI}_4$ термическая устойчивость соединений уменьшается, а в ряду $\text{TiF}_4 - \text{ZrF}_4 - \text{HfF}_4$ – увеличивается.

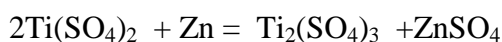
Известны хлориды титана (II) и (III). Такие соединения не многочисленны.

Сульфиды TiS_2 и ZrS_2 представляют собой кристаллы желтого и серо-фиолетового цвета. Они устойчивы на воздухе, в воде и разбавленных кислотах, но взаимодействуют с кислородом, концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 :



Окислительно-восстановительные свойства соединений

Соединения титана (IV) могут проявлять окислительные свойства. Так, при добавлении кусочка цинка в раствор соли сульфата титана (IV) раствор приобретает фиолетовый цвет, который характерен для ионов Ti^{3+} :

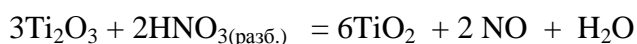
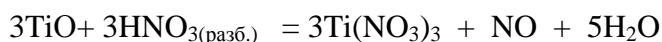


Окислительные свойства соединений элементов (IV) в подгруппе титана сверху вниз, то есть от титана к гафнию, уменьшаются, так как усиливается их устойчивость.

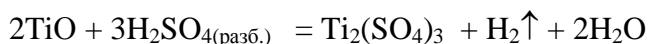
Соединения титана в степени окисления (II) и (III) проявляют восстановительные свойства. Так, соединения Ti^{2+} восстанавливают воду, поэтому растворы их солей не существуют:



Растворение TiO и Ti_2O_3 в кислотах сопровождается выделением оксидов азота:



а в разбавленной серной кислоте с выделением водорода:



В водных растворах соли Ti^{3+} более устойчивы, но проявляют восстановительные свойства ($E^\circ(\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}) = -1,63 \text{ В}$) в присутствии окислителей MnO_4^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} , O_2 воздуха, например:



Протекание реакции: $\text{TiCl}_{3(\text{крис.})} \xrightarrow{t^0} \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$, $\Delta_r H^\circ_{298} < 0$, говорит о способности этих соединений к диспропорционированию.

Применение

Титан и его сплавы отличаются высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью при обычной температуре (эти сплавы используются главным образом в самолетостроении и ракетостроении). Высокая прочность титана и его исключительная инертность по отношению к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, делают его незаменимым материалом для протезирования (протезы костей, арматура искусственных сердечных клапанов и др.).

При высокой температуре титан очень активно соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом и углеродом, поэтому его применяют для удаления газов из расплавленного металла и получения однородного литья, а также в вакуумной технике (для получения глубокого вакуума). Оксид титана TiO_2 применяется в качестве катализатора во многих органических синтезах. Белила на основе TiO_2 (так называемые *титановые белила*) характеризуются высокой прочностью, кислотостойкостью и в отличие от свинцовых белил не ядовиты и не темнеют на воздухе под действием H_2S .

Цирконий является конструкционным материалом для атомных реакторов, так как он почти не захватывает медленные (тепловые) нейтроны и обладает высокой стойкостью против коррозии и механической прочностью при высоких температурах. Гафний, наоборот, весьма активно поглощает нейтроны, благодаря чему используется в регулирующих и защитных устройствах атомных реакторов. Оксиды этих металлов применяются при изготовлении тугоплавких стекол и жаропрочной лабораторной аппаратуры.

Вопросы и упражнения

1. Составьте формулу внешнего валентного слоя элементов подгруппы титана и определите их характерные степени окисления.
2. Образец из титана, циркония и гафния подвергли обработки концентрированным раствором щелочи. Какой из металлов перешел в раствор? Составьте соответствующие уравнения реакции.
3. Предложите способы получения оксидов металлов в высшей степени окисления.
4. Объясните закономерность в изменении кислотно-основных свойств оксидов $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$ в подгруппе титана сверху вниз.
5. Найдите слово, противоречащее смыслу текста: Оксид титана (IV) проявляет амфотерные свойства, так как растворим в кислотах и щелочах. На холоде он не растворяется в воде, в щелочах, разбавленных кислотах, а при нагревании с концентрированными кислотами образует оксосоли, содержащие устойчивый катион ЭO^{2+} .
6. Возможно ли образование оксосолей титана при гидролизе хлорида титана (IV)? Какова их устойчивость?
7. В чем отличия в свойствах α -титановой и β -титановой кислот?
8. Объясните, почему растворы солей титана в степени окисления II не существуют?

9. Гидрометаллургические процессы (выщелачивание, осаждение металлов) осуществляются, преимущественно, в титановых реакторах, как наиболее устойчивых к агрессивной среде. При выщелачивании цинкового концентрата в солянокислом растворе, параллельно с основным процессом, происходит и растворение титанового реактора. Напишите уравнения реакций, протекающих в солянокислой среде и предложите способы исключаяющие растворение титана.

10. В двух пробирках без этикеток находятся растворы нитратов циркония и гафния равной молярной концентрации; pH одного раствора равен 0,45, другого – 0,40. В какой пробирке находится нитрат циркония? Мотивируйте свой ответ.

3.5. Элементы подгруппы VB

Побочную подгруппу V группы периодической системы составляют V, Nb, Ta. Общая электронная формула этой подгруппы: $nS^2(n-1)d^3$. Однако для атома Nb наблюдается "провал электрона", т.е. внешний валентный слой $5S^24d^3 \rightarrow 5S^14d^4$. Характерные с.о. для V (+2), +3, (+4), +5; Nb (+5); Ta (+5). Координационные числа: V – 4, 6; Nb, Ta – 6, 7, 8.

Распространение в природе и получение

Соединения ванадия широко распространены в природе, но они очень рассеяны и не образуют значительных скоплений (табл.3.6). Ниобий и тантал встречаются всегда вместе, содержание их в земной коре еще меньше. Они входят в состав большого числа минералов (более 125), представленных в большей частью оксидами. К основным минералам относят следующие: ванадит – $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, танталит-колумбит – $(Fe, Mn)(NbTa)O_3$, лопарит – $(Na, Ca, Ce \dots)_2(Nb, Ti)_2O_6$.

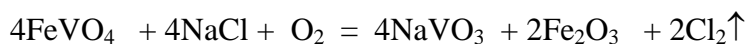


Ванадит



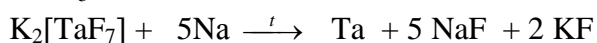
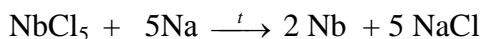
Лопарит

Главным источником ванадия являются железные руды, в которых его содержание составляет 0,1–0,2 %. Поэтому в доменном процессе ванадийсодержащих руд ванадий значительно переходит в чугун. В производстве стали из ванадистого чугуна получают шлаки, содержащие до 10–16 % V_2O_5 . В процессе их обжига с поваренной солью получают ортованадат натрия $NaVO_3$:



Обожженный материал выщелачивают водой, а затем разбавленной серной кислотой. Из растворов выделяют V_2O_5 , который и служит для выплавки феррованадия и получения металлического ванадия.

Металлы подгруппы ванадия получают преимущественно:
металлотермическим восстановлением (Ca, Al) оксидов (V_2O_5 , Nb_2O_5);
металлотермическим восстановлением галогенидов или комплексных фторидов:



электролизом Me_2O_5 в расплаве $K_2[MeF_7]$;

алюмотермическим восстановлением смеси оксидов этих металлов (V_2O_5 или Nb_2O_5) с Fe_2O_3 , с получением сплавов, например, феррониобия (сплав Fe – Nb), феррованадия (сплавы Fe с 35–70 % V).

В результате получают сплавы феррованадий, ферротантал, которые используют как легирующие добавки к сталям.

Физические свойства

В виде простых веществ V, Nb, Ta представляют собой серые, тугоплавкие металлы. Основные характеристики элементов подгруппы ванадия приведены в [табл.3.6](#).

Физико-химические свойства этих металлов существенно зависят от чистоты: в чистом виде они легко поддаются механической обработке, а при загрязнении (H_2 , O_2 , N_2 , C) становятся твердыми и хрупкими.

Вследствие «лантаноидного сжатия» атомные и ионные радиусы Nb и Ta практически одинаковые, поэтому Nb и Ta очень близки по свойствам.

Таблица 3.6

Некоторые свойства элементов подгруппы ванадия

Металл	$R_{ат, нм}$	Плотность, г/см ³	Стандартный электродный потенциал, В	Ион., эВ	$T_{пл., °C}$	$T_{кип., °C}$	Содержание в земной коре, %
V	0,134	5,96	$-0,835 \text{ Э}^{3+}/\text{Э}$ $-1,18 \text{ Э}^{2+}/\text{Э}$	6,74	1710	3450	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Nb	0,145	8,58	$-1,099 \text{ Э}^{3+}/\text{Э}$	6,88	2487	4930	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Ta	0,146	16,69	-	7,89	2997	5425	$2 \cdot 10^{-4}$

Рост по группе первого потенциала ионизации свидетельствует об уменьшении химической активности в ряду: V–Nb –Ta.

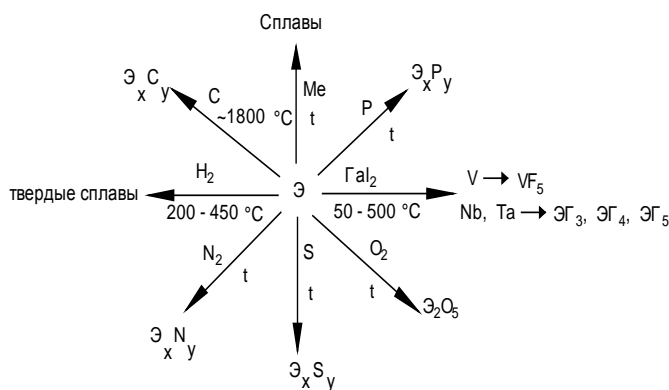
Химические свойства

В обычных условиях эти металлы, а особенно Nb, Ta отличаются высокой химической стойкостью.

Отношение к неметаллам. Металлы подгруппы ванадия устойчивы на воздухе, но при нагревании взаимодействуют с O_2 , N_2 , C, галогенами, S с образованием соединений: VF_5 ; VCl_4 ; VBr_3 ; $NbHal_5$; V_2S_3 ; VN; NbC.

Особую группу соединений представляют гидриды – ЭН, нитриды – ЭN, Nb_2N , Ta_2N , карбиды – ЭC, $Э_2C$, бориды – ЭВ, $ЭВ_2$. Кислород, при небольшом относительном содержании может образовывать фазы внедрения: Ta_6O , Ta_2O , Nb_2O , Nb_6O . Все это металлоподобные соединения (металлиды), обладающие электропроводностью, твердостью, тугоплавкости, коррозионно стойки. Так, $T_{пл. TaC} = 3\ 880\ ^\circ C$. Служат они для создания жаропрочных сталей и сплавов, отличающихся высокой твердостью и химической инертностью.

Отношение элементов подгруппы ванадия к неметаллам схематично можно представить следующим образом:



переход	V / V^{2+}	V / V^{3+}	VO_2^+ / V	Nb / Nb^{5+}	Ta / Ta^{5+}
E°_{298}, B	-1,17	-0,255	-0,25	-0,65	-0,75

$$\text{V} + 4 \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{KOHII})} \rightarrow \text{VOSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$$
$$3\text{Nb} + 21\text{ HF} + 5\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2[\text{NbF}_7] + 5\text{NO}\uparrow + 10\text{H}_2\text{O}$$

Diagram illustrating the chemical reactions of Vanadium (V) and Tantalum (Ta) and Niobium (Nb) with various reagents:

- Top reactions:**
 - $V \rightarrow VCl_2$
 - $Ta \rightarrow TaCl_5$
- Left side reactions (Vanadium):**
 - только V $\rightarrow VCl_2, VCl_4$ (via HF)
 - только V $\rightarrow VO_2NO_3$ (via HNO_3 (конц.))
 - не реагирует (via HNO_3 (разб.))
- Right side reactions (Vanadium):**
 - не реагирует (via HCl, t)
 - только V $\rightarrow VOSO_4$ (via H_2SO_4 (конц.))
 - не реагирует (via H_2SO_4 (разб.))
- Bottom reactions:**
 - $V \rightarrow VF_3$
 - $Ta, Nb \rightarrow \text{Э}F_5$ (via $3 HCl + HNO_3$)
 - $NaOH + O_2$ расплав $\rightarrow Na_3VO_4$

$$\text{V} + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{VOCl}_2 + \text{Pt} + 2\text{HCl}$$

или



т.е. восстанавливает: $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$; $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ и т. д.

Соединения металлов

В ряду V – Nb – Ta устойчивость соединений в высшей степени окисления возрастает, а в низшей падает. Так, для ванадия в степени окисления +5 известны лишь оксид (V_2O_5) и фторид (VF_5), а для ниобия (V) и тантала (V) – все галиды. Для ванадия более устойчива степень окисления +4.

Оксиды. Элементы подгруппы ванадия в высшей степени окисления образуются при окислении металлов кислородом. В отличие от ниобия и тантала, ванадий при этом образует VO_2 . Оксид ванадия (V) может быть получен при термическом нагреве ванадата аммония:

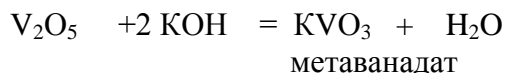


Оксиды металлов (V) тугоплавкие (кроме V_2O_5), твердые вещества, нерастворимые в воде. Все они амфотерны с уменьшением кислотных свойств от V_2O_5 до Ta_2O_5 .

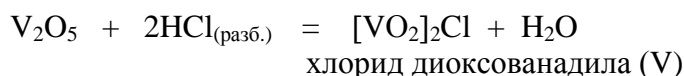
Оксид	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	670	1 490	1 870
цвет	красн.-оранж.	белый	белый

Основные свойства усиливаются

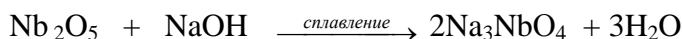
Оксид ванадия (V) при растворении в воде (0,007 г/л при 25 °C) образует кислый раствор светло-желтого цвета, за счет образования слабых ванадиевых кислот: мета- HVO_3 , орто- H_3VO_4 , ди- $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ванадиевых кислот (сходство с фосфором). При растворении V_2O_5 в щелочах образуются ванадаты (K_3VO_4) или пированадатов ($\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$):



При длительном нагревании V_2O_5 растворим в кислотах с образованием оксосолей:



Оксиды ниобия Nb_2O_5 и тантала Ta_2O_5 химически инертны, в воде и кислотах (кроме HF) они не растворяются, а реагируют со щелочами только при сплавлении:

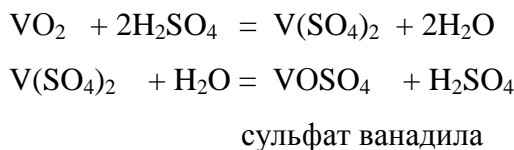


Для ванадия известны оксиды в более низких степенях окисления:

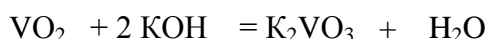
VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
серый	черный	синий	красно-оранж.
основ.		амфот.	кислот.
Усиление кислотных свойств			

Оксиды ванадия (II) и (III) растворяются в кислотах, образуя гексааквакомплексы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ фиолетового цвета и $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ зеленого цвета.

VO_2 при нагревании легко растворяется в кислотах, образуя соли *ванадила* VO^{+2} , окрашенные в синий цвет:

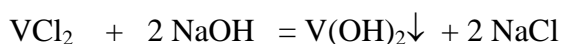


Кислотные свойства VO_2 выражены значительно слабее. При взаимодействии с щелочами образуются соли ванадия (IV) – *гипованадиты* разного состава: K_2VO_3 , $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9$, где $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9$ – соли поливанадистой кислоты:



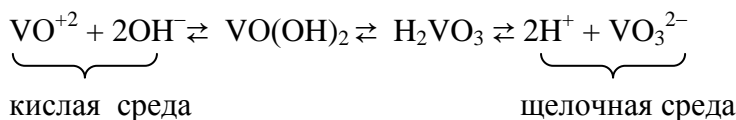
VO_2 более устойчив в кислой среде, чем V_2O_5 .

Гидроксиды. Действием щелочи на водные растворы соответствующих солей получают $\text{V}(\text{OH})_2$ коричневого цвета и $\text{V}(\text{OH})_3$ зеленого цвета, например:



Они обладают основными свойствами.

Гидроксид ванадия (IV) амфотерен, в растворе может диссоциировать по типу кислоты и основания:



При растворении его в кислотах образуются производные ванадил-иона (IV), а в щелочах – ванадаты (IV) разного состава, например: $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9$.

Элементам данной подгруппы в степени окисления (V) соответствуют несколько кислот, как правило, неустойчивых в свободном состоянии. Они обычно представляют собой гидратированные оксиды типа $n\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Наиболее известны мета- и орто- кислоты – HЭO_3 и $\text{H}_3\text{ЭO}_4$.

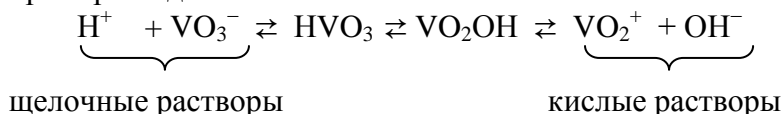
Для ванадия известны три кислоты:

HVO_3 – метаванадиевая ($\text{H}_3\text{VO}_4 = \text{HVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$),

H_3VO_4 – ортованадиевая ($3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 = \text{H}_6\text{V}_2\text{O}_8 = 2\text{H}_3\text{VO}_4$),

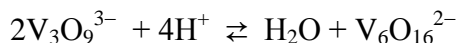
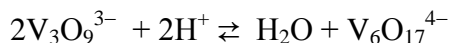
$\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ – пированадиевая.

В отличие от кислот фосфора, для которого наиболее устойчивой является H_3PO_4 , для ванадия наиболее устойчива метаванадиевая HVO_3 , которая относится к слабым кислотам ($K_{\text{дис.}} = 1 \cdot 10^{-4}$). Вероятность ее диссоциации по кислотному и основному типу примерно одинакова:



Растворы её солей имеют светло-желтую окраску, за счет тримеризации метаванадат ионов: $3\text{VO}_3^- \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_9^{3-}$.

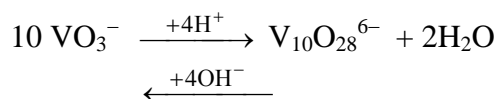
В кислых растворах протекает дальнейшее усложнение состава с образованием изополикислот – гексаванадат-ионов, что сопровождается углублением окраски от золотисто-желтой до рубино-красной:



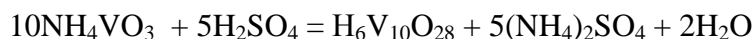
Известны **изополикислоты** состава $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Так при $x = 5$, $y = 3$ образуется декаванадиевая кислота $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Поликислоты образуются в результате конденсации монокислот: две или несколько молекул монокислот при взаимодействии отщепляют воду с образованием нового соединения, например:



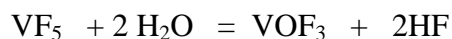
Переход от метаванадатов к декаванадатам связан с pH среды и описывается уравнением:



или в молекулярной форме:



Соли. Известны галогениды ЭГ_5 . Это легкоплавкие летучие соединения, легко гидролизуемые в воде, с получением аморфных осадков гидратированных оксидов:

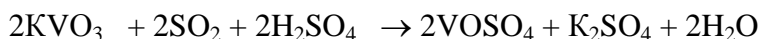


Степень гидролиза увеличивается от галогенидов Ta к галогенидам V, т.к. в этом направлении усиливаются кислотные свойства. Галогениды склонны к образованию устойчивых комплексных соединений:



При гидролизе соединений ванадия (IV) мгновенно образуются оксосоли: $\text{VCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{VOCl}_2 + 2\text{HCl}$, так как в кислой среде устойчив катион V^{+4} , в щелочной – анионы VO_3^{2-} , в нейтральной среде – ванадил ион (VO^{2+}).

Соли ванадила можно получить восстановлением соединений ванадия (V) H_2O_2 или SO_2 в кислой среде, например:

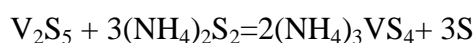


Наиболее изучен V_2S_5 , который получают:

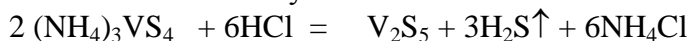
$\text{V}_2\text{S}_3 + 2\text{S} = \text{V}_2\text{S}_5$. Он проявляет кислотные свойства: растворим в основных сульфидах, в полисульфидах с образованием тиосолей:



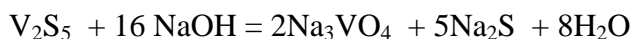
кисл. основ. тиованадат



Соответствующая тиванадиевая кислота (H_3VS_4 или HVS_3) – неустойчива, поэтому разлагается в момент получения:



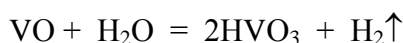
Сульфиды ванадия растворимы в кислотах и щелочах:



Окислительно-восстановительные свойства соединений

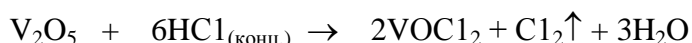
Для ванадия наиболее характерна степень окисления +4. Поэтому, соединения ванадия в степени окисления +2 и +3 являются сильными восстановителями. Стабилизация их солеобразных производных достигается путем образования двойных солей типа квасцов: $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Так, соединения ванадия (II), без кислорода воздуха постепенно разлагают воду с выделением водорода:



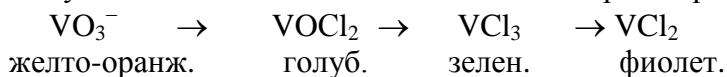
В присутствии же окислителей довольно легко окисляются до $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и окраска их раствора становится зеленой.

Оксиды этих металлов (V), как и ванадаты, ниобаты и т.д. проявляют окислительные свойства, преимущественно в кислой среде, причем в ряду $\text{V}^{+5} - \text{Nb}^{+5} - \text{Ta}^{+5}$ их окислительных характер уменьшается. Например, соединения ванадия (V) могут восстанавливаться концентрированной соляной кислотой до солей ванадила (VO^{2+}):



При взаимодействии с более сильным восстановителем (KI) возможно восстановление ванадия до +3.

Если проводить восстановление ванадата цинком в кислой среде происходит последовательное восстановление ванадия (V) до степени окисления +4, +3, +2, о чем свидетельствует последовательное изменение цвета раствора:



Суммарное уравнение реакции имеет вид:

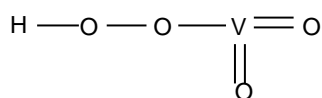


Для перевода ниобия (V) и в особенности тантала (V) в более низкие степени окисления требуются нагрев и более сильные восстановители.

Перексоединения характерны для элементов подгруппы ванадия. При действии H_2O_2 на раствор метаванадатов в щелочной среде образуются желтые $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$, сине-фиолетовые $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ или бесцветные $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ соли (пероксованадаты) [2]:



Перованадаты устойчивы в нейтральной и щелочных средах. В кислой среде они разлагаются с выделением кислорода и свободных пероксокислот состава HVO_4 , или



Общая формула *пероксокислот* $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_x$, где $x > 7$. Они невыделены в свободном виде. Их рассматривают как производные пированадиевой кислоты $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ в которой часть атома кислорода замещена на пероксогруппу $(-\text{O}-\text{O}-)$.

Применение

Металлы подгруппы ванадия широко используются для создания сплавов и сталей, из которых изготавливают детали газовых турбин, ядерных реакторов, в ракетной технике, химическом машиностроении и т.д.

Благодаря высокой температуре плавления, малому удельному весу по сравнению с железом, хорошей коррозионной стойкости металлический ванадий и его сплавы используются в качестве конструкционных материалов. Наличие ванадия в сталях способствует облагораживанию структуры металла, удалению азота из металла, улучшению механических свойств, т. е. увеличению пластичности, устойчивости к истиранию и удару, коррозионной стойкости и твердости. Ванадиевые стали применяются в производстве локомотивов, авиационных и тракторных моторов и для других целей.

Соединения ванадия находят применение в химической промышленности в качестве катализаторов, например в производстве серной кислоты контактным методом; некоторые соединения ванадия (например, V_2O_5) непосредственно служат красителями для стекла и керамики.

Металлический ниобий благодаря большой способности к эмиссии электронов, а также способности адсорбировать при нагревании различные газы, применяется в вакуумной технике, радиотехнике, радиолокационной и рентгеновской аппаратуре. Благодаря своим свойствам металлический ниобий может заменять платину; он служит для изготовления тиглей, капсул, дистилляционных приборов в химических лабораториях.

Сплавы ниобия и тантала, будучи термостойкими сплавами с превосходными техническими характеристиками, незаменимы в областях техники высоких скоростей; это материал для сверхзвуковых самолетов, ракет, межпланетных станций и др. Стали, содержащие ниобий, используются в реактивных турбинах, цилиндрах высокого давления и вращающихся деталях, подвергающихся различным сильным воздействиям. Поскольку металлический ниобий увеличивает прочность сварки, стали, содержащие ниобий, служат для сварки металлов.

Металлический тантал находит самое разнообразное применение. В химической промышленности применяют изготовленные из тантала дистилляционные аппараты, трубопроводы, змеевики для охлаждения или нагревания, кипятильники, резервуары, цистерны, электроды и т. д. Металлический тантал широко используют в электронной промышленности. В электронно-вычислительных машинах применяют криотроны – мельчайшие детали из тантала и ниобия. В области хирургии используют аппараты, инструменты, пластинки и нити из тантала. Тонкие танталовые нити служат для сшивания кровеносных сосудов и нервов, а более толстые нити и пластины из тантала используют в костной хирургии. Металлический тантал успешно заменяет платину, золото, серебро и их сплавы в аппаратуре химической промышленности. Он служит катализатором получения искусствен-

ных алмазов из графита, применяется для получения термостойких, жаропрочных, сверхтвердых, нержавеющей сплавов, обладающих большой химической стойкостью.

Из перечисленных областей применения металлов подгруппы ванадия очевидно, что это одни из наиболее ценных металлов современной техники.

Вопросы и упражнения

1. Назовите характерные степени окисления элементов подгруппы VB.
2. Охарактеризуйте отношение металлов к неметаллам, кислотам, щелочам. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
3. Напишите уравнения химических реакций, протекающих в процессах получения ванадия, ниобия.
4. Объясните изменение кислотно-основного характера оксидов $VO - V_2O_3 - VO_2 - V_2O_5$. Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. Какие соединения ванадия образуются в растворе при взаимодействии V_2O_5 с KOH ? Напишите уравнения реакций.
6. Опишите историю открытия элементов подгруппы ванадия (<http://www.chem100.ru/elem.php?n=23>)
7. Вставьте в текст необходимое слово: Оксид и гидроксид ванадия (IV) обладают амфотерными свойствами, т. е. растворяются и в кислотах и в основаниях. При растворении в _____ образуются производные ванадил-иона (VO^{2+}), а при растворении в _____ – ванадаты (IV) различного состава, например $V_4O_9^{2-}$.
1) кислотах 2) щелочах 3) воде
8. Сравните изменение окислительных свойств в ряду оксидов $V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$. Приведите соответствующие примеры.
9. Почему ванадий называют «химическим хамелеоном»? Каким цветом окрашены соли двух-, трех-, четырех- и пентавалентного ванадия?
10. Алюмотермическим восстановлением 50 г оксида ванадия (V) получено 23 г ванадия. Определите выход реакции. *Ответ: 82%.*

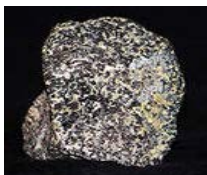
3.6. Элементы подгруппы VIB

Побочную подгруппу VI группы периодической системы составляют хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. Электронная конфигурация валентного слоя их атомов такова: $ns^2(n-1)d^4$. Однако у Cr и Mo наблюдается «проскок электрона»: Cr $4s^13d^5$; Mo $5s^14d^5$. Возможны для них в соединениях следующие степени окисления: для Cr +2, (+3), +6, Mo (+6) возможна +4, +3, W (+6), редко +5. Наиболее устойчивы выделены скобками.

Являясь типичными d-металлами Cr, Mo, W образуют комплексные соединения с к.ч. = 6 и 4, известны комплексы для Mo и W с к.ч. = 8.

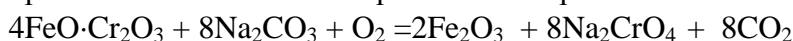
Распространение в природе и получение

Все три представителя VI В-группы относятся к довольно распространенным элементам. Хром по распространенности превосходит, например, кобальт и никель. В природе он встречается исключительно в связанном состоянии и образует самостоятельные месторождения, а также входит в состав полиметаллических руд. Самым распространенным минералом хрома является $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ или $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – хромистый железняк, или Cr_2O_3 – хромовая охра, молибдена MoS_2 – молибденит (молибденовый блеск), вольфрама CaWO_4 – шеелит, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ – вольфрамит, WO_3 – вольфрамовая охра, WS_2 – вольфрамовый блеск.

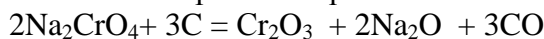


Хромистый
железняк

В промышленности чистый хром получают окислительной плавкой хромистого железняка с карбонатом натрия:



Образовавшийся хромат натрия восстанавливают углеродом:

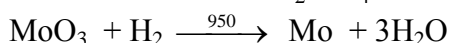
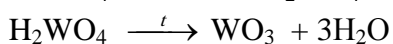
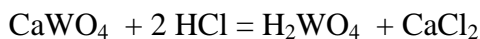


Из образовавшегося оксида хрома (III) алюмотермией получают хром: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Al} = 3\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Вольфрам получают из шеелита кислотным способом, молибден из молибденита окислительным обжигом с последующим выщелачиванием огарка (MoO_3) в аммиаке с образованием молибдата аммония. При выпарки раствора образуются кристаллы чистого парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, термическим разложением которого образуется MoO_3 . Восстановлением высших оксидов металлов водородом получают молибден и вольфрам в форме порошков:



Шеелит



Чистота металлов составляет $\approx 98\%$. Чистые металлы получают электролизом расплава (K_3MoCl_6) или сернокислого раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Чистота полученных таким способом металлов не менее 99,5 %.

Физические свойства

В компактном состоянии Cr, Mo, W – это блестящие серо-белые металлы, парамагнитные. Их относят к *тяжелым* и *тугоплавким* металлам (табл. 3.7). Вольфрам является одним из тугоплавких металлов.

Таблица 3.7

Основные характеристики элементов подгруппы хрома

Ме- талл	R ат., нм	Плот- ност, г/см ³	Јио н., эВ	Тпл., °С	Ткип., °С	Содер- жание в земной коре, %	Относи- тельная электро- отрица- тельность по Пол- лингу
Cr	0,127	7,29	6,77	1875	2680	$2 \cdot 10^{-2}$	1,6
Mo	0,139	10,22	7,10	2620	4630	$3 \cdot 10^{-4}$	1,8
W	0,140	19,35	7,98	3395	5680	$1 \cdot 10^{-4}$	1,7

В чистом виде легко поддаются механической обработке, однако, технический Cr – очень тверд, а чистый Cr – пластичен.

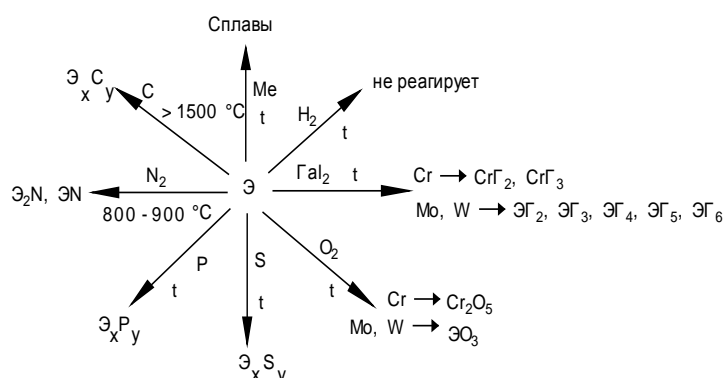
Химические свойства

Химическая активность подгруппы хрома уменьшается от Cr к W. В обычных условиях эти металлы довольно инертны, т.к. покрыты оксидной пленкой.

Отношение к неметаллам. При нагревании взаимодействуют почти со всеми неметаллами, с образованием: оксидов Cr_2O_3 ; MoO_6 ; хлоридов CrCl_3 ; WCl_6 . Чистый хром может поглощать водород, а молибден и особенно вольфрам водород практически не растворяют.

Нитриды – CrN ; Mo_2N ; WN_2 ; карбиды – Cr_3C_2 ; Mo_2C ; WC ; бориды – WB ; сульфиды – Cr_2S_3 ; MoS_2 ; WS_3 являются нестехиометричными, тугоплавкими твердыми соединениями, устойчивыми к действию химических реагентов. Кроме того, они реагируют с большинством металлов с образованием твердых растворов или интерметаллических соединений

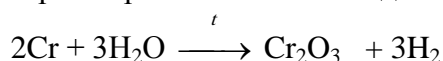
Взаимодействие металлов подгруппы хрома с неметаллами можно представить в виде схемы:



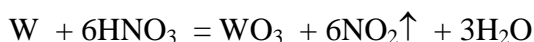
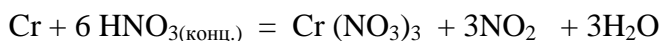
Отношение к кислотам и щелочам. Хром – металл средней активности ($-0,74 \text{ В}$), а Mo и W малоактивны, так как они расположены в ряду напряжений после водорода.

В обычном состоянии эти металлы пассивируют в воде и HNO_3 (конц.), так как покрыты оксидной пленкой. Если эту пленку разрушить химически или термически, то металлы легко реагируют с сильными кислотами и их смесями.

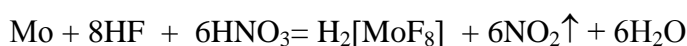
Хром растворяется в разбавленных кислотах (HCl и H₂SO₄) с образованием солей хрома (II). При нагревании он взаимодействует с водой:



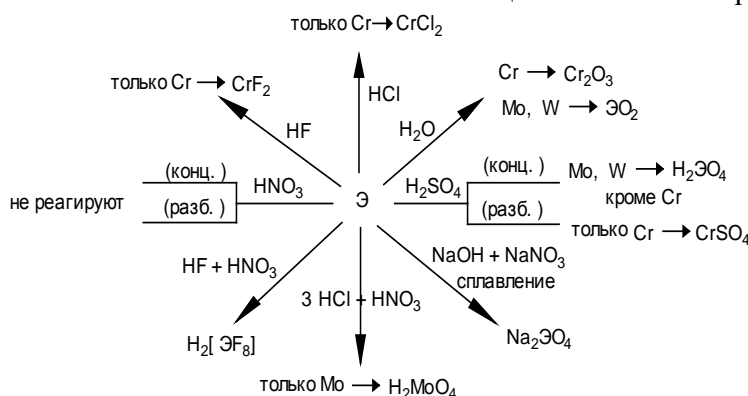
При нагревании металлы растворяются в концентрированных кислотах (HNO₃, H₂SO₄). Хром образует соли (III), молибден и вольфрам оксиды или кислоты в высшей степени окисления, например:



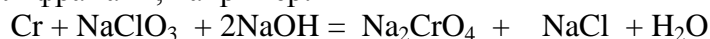
Лучшим растворителем для Mo и W является горячая смесь кислот:



Отношение металлов к кислотам и щелочам можно представить в виде схемы:



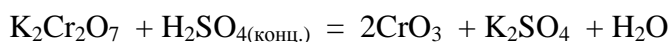
В расплавах щелочей в присутствии окислителей образуются хроматы, молибдаты и вольфраматы, например:



Соединения металлов

Для хрома известны соединения со степенью окисления II, III и VI, молибдена IV, V и VI, вольфрама IV и VI. В ряду Cr – Mo – W устойчивость соединений в высшей степени окисления возрастает.

Оксиды. При нагревании металлов на воздухе в атмосфере O₂ образуются оксиды MoO₃ и WO₃. При действии на раствор хроматов или бихроматов концентрированной серной кислоты оксид CrO₃ кристаллизуется в виде ярко-красных игл:



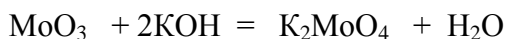
Все оксиды – кристаллические вещества, обладающие амфотерными свойствами. В ряду оксидов происходят следующие изменения свойств:

CrO ₃	MoO ₃	WO ₃
крас.	бел.	желт.

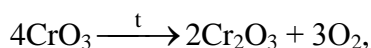
Уменьшение кислотных свойств,
увеличение устойчивости оксидов,
уменьшение окислительных свойств



Все они растворяются в щелочах, образуя соли хроматы, вольфраматы, молибдаты:



Оксид хрома CrO₃ – неустойчив и при нагревании разлагается с выделением кислорода:



а оксиды MoO₃ и WO₃ при нагревании переходят без разложения в газовую фазу.

В воде хорошо растворим CrO₃ в отличие от MoO₃ и WO₃, с образованием хромовых кислот:

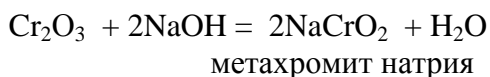


Хром образует еще два оксиды: CrO (черный) и Cr₂O₃ (темно-зеленый).

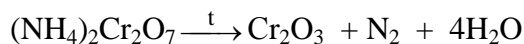
CrO – основной оксид. Он взаимодействует с кислотами с образованием солей хрома (II). При небольшом нагревании диспропорционирует:



Cr₂O₃ – тугоплавкий, твердый химически инертный темно-зеленого цвета порошок, не растворяющийся в воде, растворах кислот и щелочей. Амфотерность проявляет при сплавлении:



Удобным лабораторным способом получения Cr₂O₃ является термическое разложение дихромата аммония:



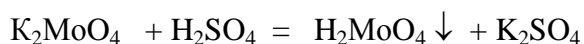
Горение хрома в кислороде сопровождается также образованием оксида хрома (III):

$$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Cr}_2\text{O}_3.$$

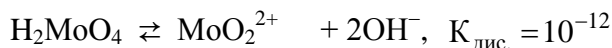
В ряду оксидов CrO – Cr₂O₃ – CrO₃ происходит *усиление кислотных свойств*.

Гидроксиды. Оксидам подгруппы хрома в высшей степени окисления соответствуют кислотные гидроксиды, общей формулой H₂ЭО₄.

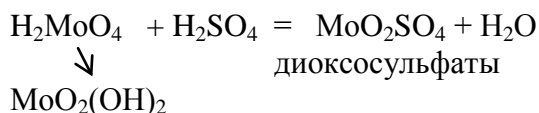
При взаимодействии CrO₃ с водой образуются кислоты хрома. Молибденовая (H₂MoO₄) и вольфрамовая (H₂WO₄) кислоты, как плохо растворимые в воде, получают, действуя на соли сильными кислотами:



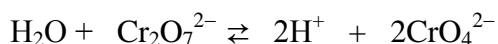
Хромовая кислота (H_2CrO_4) средней силы ($K_{\text{дис.1}} = 2 \cdot 10^{-1}$), дихромовая кислота ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – сильная, а остальные кислоты слабые, так для H_2MoO_4 ($K_{\text{дис.1}} = 10^{-2}$). Для молибденовой кислоты определена константа диссоциации и по основному типу:



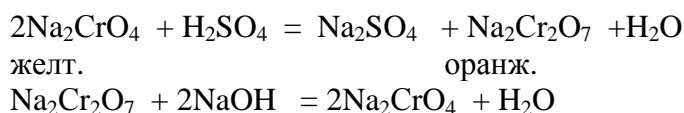
Это амфотерные соединения. В ряду гидроксидов: $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4$ кислотные свойства уменьшаются, а основные свойства увеличиваются, поэтому две последние кислоты реагируют с кислотами, с образованием оксосолей, например:



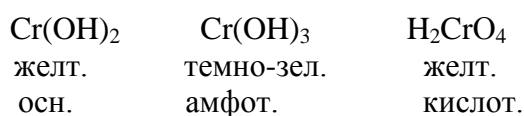
Одной из характерных особенностей элементов этой подгруппы в высшей степени окисления является способность к образованию *полисоединений*. Так, в разбавленном водном растворе для хрома характерно образование ионов CrO_4^{2-} , а при повышении концентрации раствора – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, затем $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и тетрахромат $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Общую формулу полихромат-ионов можно представить в виде: $\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$. Сами изополикислоты известны только в растворах и в свободном состоянии не выделены. Наибольшее значение имеют дихроматы: лучше растворимы в воде и их растворы имеют кислую среду, что объясняется их взаимодействием с водой:



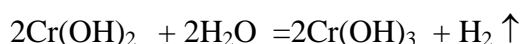
Отсюда следует, что в кислой среде, равновесие сильно смещено влево, а при разбавлении или в щелочной среде вправо. Таким образом, можно осуществлять взаимные превращения хроматов и дихроматов в соответствии с уравнениями:



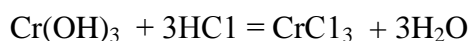
Хромат-ион (CrO_4^{2-}) устойчив в щелочной среде, а дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – в кислой. Оксидам хрома соответствуют гидроксиды:

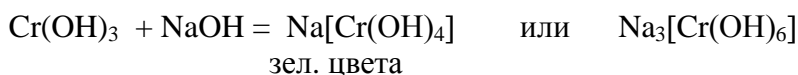


$\text{Cr}(\text{OH})_2$, обладающий основными свойствами и легко растворяется в кислотах с образованием соответствующих солей Cr (II). При хранении он постепенно разлагает воду с выделением водорода:

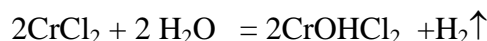


Оксиду Cr_2O_3 соответствует серо-синий малорастворимый в воде гидроксид: $\text{Cr}(\text{OH})_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обладающий амфотерными свойствами, который растворяется в растворах кислот и щелочей:

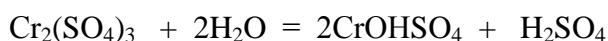




Соли. Соли хрома в степени окисления (+2) являются сильными восстановителями и легко окисляются кислородом воздуха. Ион Cr^{2+} , подобно активным металлам, способен восстанавливать водород из воды, переходя в производные Cr (III):



Соединения хрома (III) – устойчивые соединения. Соли Cr (III) гидратированы, например: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, и имеют сине-фиолетовое окрашивание. В водном растворе они гидролизуются:



или



Комплексные соединения

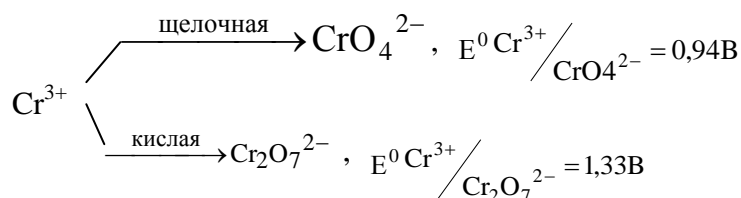
Элементы подгруппы хрома образуют разнообразные комплексы. Соединения хрома (II) в определенном смысле подобны соединениям железа (II). Так, для них известны ацидо-, родано- и аммиокомплексы, типа $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

Хром (III) образует как анионные $[\text{Cr(OH)}_4]^-$, $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$, так и катионные $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ комплексы.

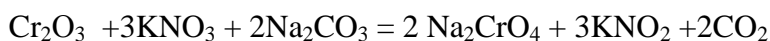
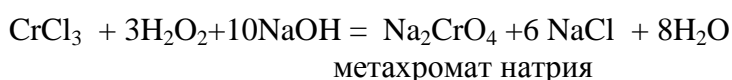
Для металлов подгруппы хрома отмечено образование карбонилов типа $\text{Me}(\text{CO})_6$, в котором степень окисления металла формально равна нулю.

Окислительно-восстановительные свойства соединений

В окислительно-восстановительных реакциях соединения Cr (III) выступают как восстановители:



Например:

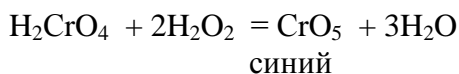


Соединения в степени окисления (+6) являются сильными окислителями, особенно хроматы и дихроматы в кислой среде, которые восстанавливаются до соединений хрома (+3). Так, на холоде они окисляют HI, H₂S, H₂SO₃, при нагревании HBr и даже HCl (см. прил. табл.1), например:

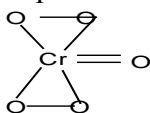


Окислительная способность соединений в высшей степени окисления уменьшается от хрома к вольфраму: Cr – Mo – W. Сильными окислительными свойствами обладает хромовая смесь: K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄.

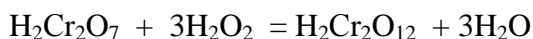
Пероксидные соединения. Для соединений хрома (VI) характерно взаимодействие в щелочной среде с пероксидом водорода. При этом образуется пероксид CrO₅ синего цвета:



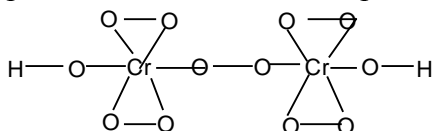
Пероксид хрома имеет строение:



При действии пероксида водорода на бихроматы образуется пероксокислоты хрома H₂Cr₂O₁₂ и H₃CrO₈:



Строение H₂Cr₂O₁₂ можно представить так:



Все они неустойчивы, являются сильнейшими окислителями. В ряду Cr – Mo – W устойчивость пероксосоединений (H₃ЭO_n, где n = 5–8) заметно возрастает.

Применение

Металлы подгруппы хрома используются в металлургической промышленности для получения легированных сталей, хромистых сталей, которые отличаются большой твердостью и прочностью, поэтому используются для изготовления инструментов, шарикоподшипников и деталей машин, несущих большую нагрузку. Добавка хрома к бронзе, латуни и другим сплавам значительно повышает их твердость.

Сплав хрома с никелем и железом (нихром) обладает высоким электрическим сопротивлением и применяется для изготовления спиралей электронагревательных приборов. Вследствие самой высокой твердости хрома по сравнению со всеми остальными металлами он используется для получения защитных покрытий (электролитическое хромирование металлов).

Добавление молибдена и вольфрама к хромовым сталям придает им большую прочность и вязкость. Эти так называемые специальные стали применяются в основном для изготовления оружейных стволов, брони, а также наиболее ответственных деталей

авиационных и автомобильных двигателей.

Молибден – незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавкий и впаивается в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым» стеклом).

Вольфрам, будучи самым тугоплавким из всех металлов, а также обладая малой летучестью и небольшой теплоемкостью, широко применяется в электроламповой промышленности для изготовления нитей накала. Большое практическое применение имеет также карбид вольфрама, по твердости почти не уступающий алмазу. Так называемый «победит» представляет собой сплав, состоящий из карбидов вольфрама с добавкой 10 % кобальта, который играет роль связующей массы. Из этих сплавов изготавливают резцы, сверла и др.

Вопросы и упражнения

1. В виде, каких соединений встречается молибден? Напишите уравнения химических реакций, протекающих при извлечении вольфрама из шеелита.

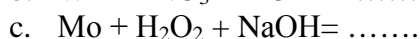
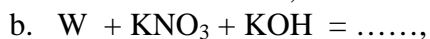
2. Опишите схему извлечения молибдена из молибденита. Напишите соответствующие уравнения реакций.

3. В каком виде хром встречается в природе? Какие вы знаете способы получения хрома? Напишите уравнения реакций.

4. Какие оксиды образует хром, молибден, вольфрам? Напишите уравнения их взаимодействия с кислотами и щелочами.

5. Как взаимодействует хром, молибден и вольфрам с кислотами?

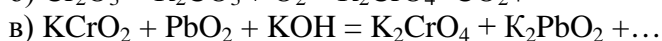
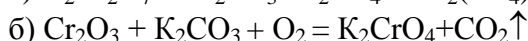
6. Определите продукты реакции и уравняйте уравнения ионно-электронным методом:



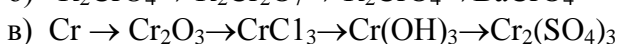
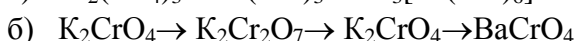
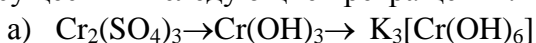
7. Напишите уравнения получения молибденовой кислоты из молибдата аммония и ее взаимодействие со щелочью и соляной кислотой.

8. В какой среде хроматы переходят в дихроматы и наоборот? Напишите уравнения реакций.

9. Каковы окислительно-восстановительные свойства соединений хрома в реакциях:



9. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



10. Определите расход технической соды (3% примесей), необходимый для спекания 100 кг шеелитового концентрата, содержащего (%): 60 WO_3 , 0,1 Мо. По данным минералогических исследований в исходном концентрате находятся шеелит– CaWO_4 , повелит– CaMoO_4 . Степень разложения шеелита 99%, повелита 100%. Ответ: 50,7 кг.



3.7. Элементы подгруппы VII В

Побочную подгруппу IV группы периодической системы составляют Mn, Tc, Re. Электронная конфигурация Mn и его аналогов $ns^2(n-1)d^5$. Характерные степени окисления: Mn +2, +3, (+4), +6, +7; Tc +4, +6, +7; Re +4, +7.

С ростом атомного номера устойчивость высшей степени окисления возрастает. Координационные числа равны: Mn – 4, 6; Tc и Re – 4, 6, 7, 8, 9.

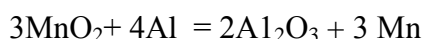
Распространение в природе и получение

В природе из элементов VII В подгруппы довольно распространен марганец (0,1 мас. %). Рений относится к редким рассеянными элементам ($7 \cdot 10^{-8}$ мас. %). Технеций – это радиоактивный элемент, в природных минералах не образует. Известны его 15 изотопов, важнейший из них ^{99}Tc с периодом полураспада $2 \cdot 10^5$ лет (искусственно). Важнейшими рудами элементов данной подгруппы являются MnO_2 – пиролюзит, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – манганит; MnS – марганцеватый блеск, Mn_2O_3 – браунит. Рений находится в минералах Mo, Ta, Nb, Cu, Fe.

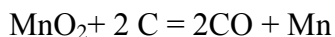


Пиролюзит

Марганец получают алюмотермией пиролюзита:

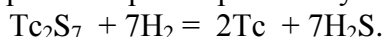


Большую часть Mn получают в виде ферромарганца ($\approx 85 \dots 88$ % Mn, до 7% C, все остальное Fe). Смесь оксидов восстанавливают коксом в доменных печах:

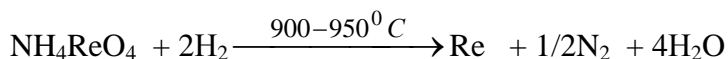


Наиболее чистый марганец получают электролизом растворов его солей.

Технеций получают в процессе деления ядер урана. Металлический Tc получают электролизом растворов его сульфатов, восстановлением Tc_2S_7 водородом при 1100°C :



Основным источником рения служат серноокислые растворы систем очистки обжиговых газов молибденового производства. Осажденный из растворов перренат аммония, восстанавливают водородом в трубчатых печах с непрерывной продвижкой лодочек из молибдена:



Полученные порошки рения применяют для получения компактного рения методами порошковой металлургии.

Физические свойства

Металлы подгруппы марганца имеют серебристо-белый цвет. Все они парамагнитны, тугоплавки, относятся к тяжелым металлам (табл.3.8). Для марганца характерен полиморфизм. В чистом виде пластичны, стойки при действии реагентов. Образуют многочисленные сплавы.

Таблица 3.8

Некоторые свойства элементов подгруппы марганца

Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	I ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Э}, \text{В}$	Тпл., °С	Ткип., °С	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Mn	0,130	7,4	7,44	-1,179	1244	2120	0,1	1,5
Tc	0,135	11,5	7,28	0,47	2140	4600	-	1,9
Re	0,137	21,0	7,88	0,37	3180	5640	$7 \cdot 10^{-8}$	1,9

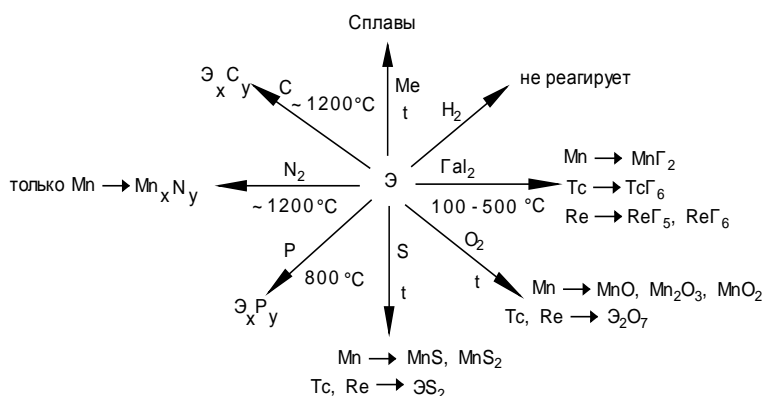
Как следует из таблицы атомные и ионные (Э^{7+}) радиусы технеция (0,056 нм) и рения (0,056 нм) близки по значению, поэтому близки и их свойства.

Химические свойства

В данной подгруппе элементов от Mn к Re металлические свойства и химическая активность уменьшается.

Отношение к неметаллам. При обычных условиях компактный марганец окисляется с образованием оксидной пленки, защищающий его от дальнейшего окисления.

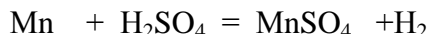
Взаимодействие металлов подгруппы марганца с неметаллами можно представить схемой:



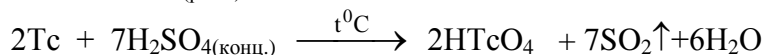
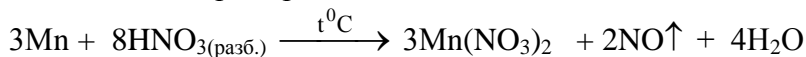
В мелкораздробленном состоянии Mn и Tc окисляются быстро до MnO_2 и Tc_2O_7 , рений окисляется труднее – только при нагревании, образуя Re_2O_7 и ReO_3 .

При нагревании все металлы взаимодействуют с галогенами, серой, фосфором, кремнием, бором, с образованием MnCl_2 , TcCl_4 , ReS_2 . Re не взаимодействует с N_2 , C, Br_2 , I_2 .

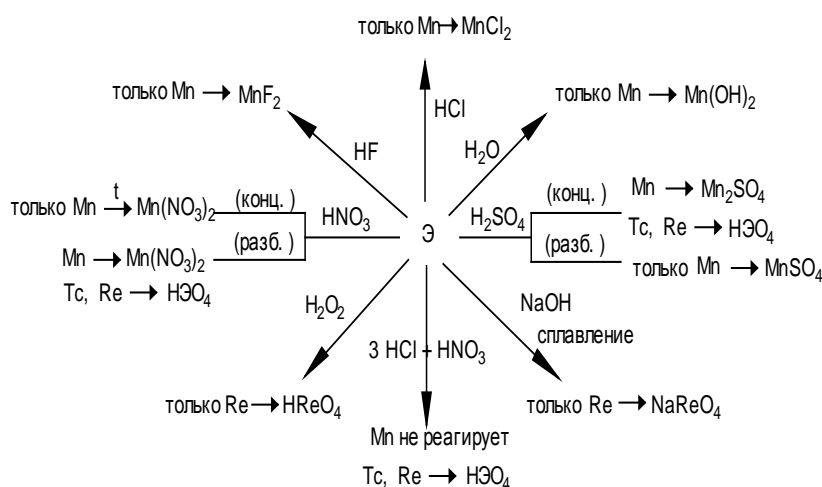
Отношение к кислотам и щелочам. В электрохимическом ряду напряжения Mn стоит между Mg и Zn, а Tc и Re правее водорода. Поэтому Mn растворяется в кислотах неокислителях (HCl, H₂SO_{4(разб.)}), например:



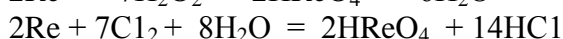
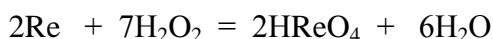
Все металлы растворяются в кислотах-окислителях (HNO_{3(конц.)}, H₂SO_{4(конц.)}). Марганец образует соли (II), а рений и технеций - оксиды или кислоты в степени высшей степени окисления, например:



Отношение металлов подгруппы марганца к кислотам и щелочам можно представить схемой:



Кроме того, рений растворяется в H₂O₂, хлорной и бромной воде с образованием реениевой кислоты:



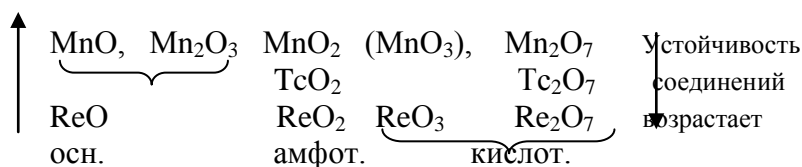
Щелочи не реагируют с Mn и Tc, но медленно действуют в присутствии окислителей на Re с образованием перренатов:



Соединения металлов

Марганец в определенном смысле может служить «модельным» элементом для иллюстрации зависимости кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов от степени окисления. В то же время на его соединениях, отвечающих различным степеням окисления, удобно проследить изменение окислительно-восстановительных свойств и влияние среды на стабильность различных степеней окисления.

Оксиды. Элементы подгруппы VI В с кислородом образуют оксиды, причем формулы оксидов, не выделенных в свободном состоянии, приведены в скобках:



Усиливаются кислотные свойства

Усиливаются окислительные свойства

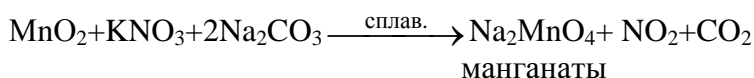
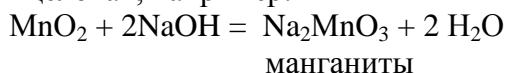
Оксидами марганца являются MnO (зеленоватый порошок), Mn_2O_3 (бурые кристаллы), которые имеют основной характер. При этом, в кислотах легко растворим MnO , а Mn_2O_3 – плохо растворим в воде и кислотах.

Нагреванием пиролюзита в токе водорода можно получить MnO , а если длительно нагревать MnO_2 на воздухе можно получить Mn_2O_3 : $4\text{MnO}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$.

Установлено, что в структуре этого оксида марганец находится в различных степенях окисления: +2 и +4, что можно представить в виде формулы $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$. Именно это соединение встречается в природе в виде *браунита*.

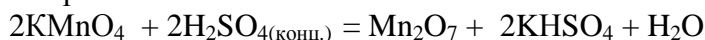
Смешанный оксид Mn_3O_4 или $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ можно рассматривать как марганцевую соль марганцоватистой кислоты (Mn_2MnO_4).

MnO_2 – это твердое вещество черного цвета, не растворим в воде, растворим в кислотах и щелочах, например:



Все выше рассмотренные оксиды марганца представляют собой тугоплавкие кристаллы, обладающие полупроводниковыми свойствами, что свидетельствует о преобладающем ковалентном вкладе в химическую связь.

Высший оксид Mn_2O_7 можно получить действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:



Mn_2O_7 – маслообразная жидкость черно-зеленого цвета, устойчив ниже 0°C , при обычной температуре разлагается со взрывом: $2\text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$.

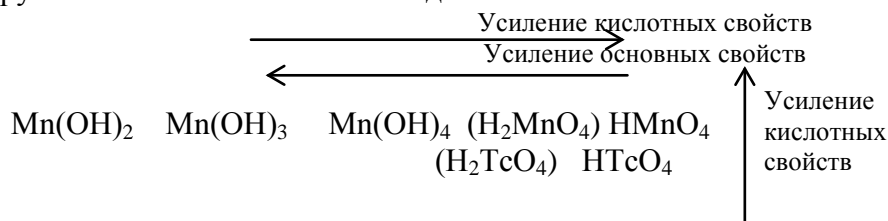
Он хорошо растворяется в воде, образуя фиолетовый раствор марганцевой кислоты HMnO_4 .

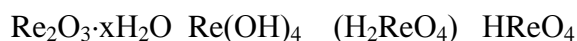
MnO_3 представляет собой темно-красную массу, вызывающая кашель, разлагающуюся при нагревании до 50°C : $2\text{MnO}_3 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{O}_2$.

При растворении в воде она гидролизует, при этом диспропорционирует: $3\text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{HMnO}_4$.

Технеций и рений образует оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 , которые при растворении в воде образуют соответственно кислоты. Известен оксид ReO_3 , образующийся при неполном окислении порошка рения. Оксиды рения обладают заметной летучестью ReO_3 (выше 400°C), Re_2O_7 (выше 363°C), что используется в технологии извлечения рения.

Гидроксиды. Кислотно-основные свойства известных гидроксидов элементов VII В группы можно сопоставить в виде схемы:





Повышение устойчивости соединений
→

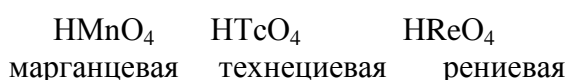
Оксиды марганца и его аналогов, отвечающие всем степеням окисления, кроме высшей, с водой не реагируют, поэтому их гидроксиды получают косвенным путем.

Известен $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – белый порошок, буряющий на воздухе: $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mn}(\text{OH})_4$.

Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – черно-коричневого цвета, проявляет слабо основные свойства.

$\text{Mn}(\text{OH})_4$ в воде не растворим, проявляет слабо амфотерные свойства. Он легко теряет воду с образованием марганцовистой кислоты H_2MnO_3 . Ее можно представить как моногидрат $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или оксогидрат марганца (IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ бурого цвета.

Высшие оксиды ($\text{Э}_2\text{O}_7$) энергично взаимодействуют с водой, образуя кислоты состава HЭO_4 :



Устойчивость соединений увеличивается
→

Марганцевая кислота HMnO_4 наименее устойчива, существует только в водных растворах (~20 %) , при больших концентрациях она разлагается с выделением кислорода: $4\text{HMnO}_4 \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$.

Технециевая и рениевая кислоты более устойчивы. При нагревании HReO_4 отщепляет воду, образуя осадок Re_2O_7 .

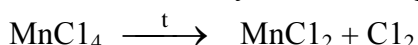
В ряду $\text{HMnO}_4 - \text{HTcO}_4 - \text{HReO}_4$ сила кислот уменьшается. Марганцевая кислота по силе напoминает соляную. Соли этих кислот называются перманганатами, пертехнатами и перренатами.

Марганцовистая кислота H_2MnO_4 , существует только в водных растворах, неустойчивая, слабый электролит и распадается согласно уравнению:



Соли. Большинство солей марганца (II) хорошо растворимы в воде. Аквакомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ придают растворам розовую окраску.

Соли Mn (IV) неустойчивы и распадаются с образованием солей Mn (II), например:



Манганаты – соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 , образуются в щелочной среде в присутствии окислителя, например:



Перманганаты – соли марганцовой кислоты HMnO_4 . Это устойчивые соединения, которые при нагревании разлагаются: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$.

В лабораторных условиях этой реакцией получают чистый кислород. Пертехнаты и перренаты, в большом количестве хорошо растворимы в воде и являются сильными окислителями.



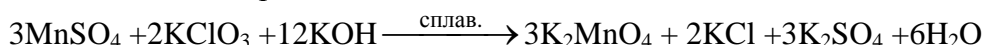
Окислительно-восстановительные свойства

Соединения Mn(II) проявляют восстановительные свойства. В зависимости от среды они могут окисляться до разной степени окисления:

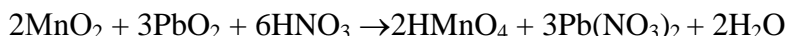
в кислой среде –



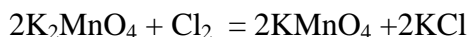
в щелочной среде –



Соединения марганца (IV) проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства, например:



Соединения марганца (VI) проявляют окислительные свойства, но в присутствии сильных окислителей могут проявлять и восстановительные свойства, например:

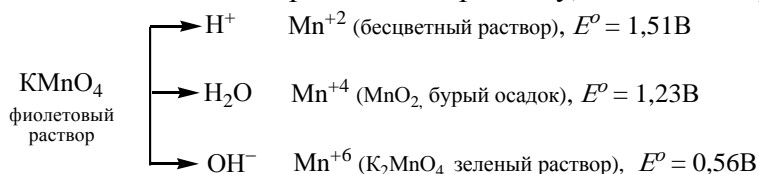


В нейтральной и кислой среде манганаты малостойки, диспропорционируют:



Причем в ряду $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{TcO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{ReO}_4$ восстановительные свойства увеличиваются.

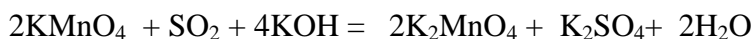
Соединения марганца (VII) являются сильными окислителями, в зависимости от среды восстановление протекает по-разному, что можно представить схемой:



Например, в кислой среде –

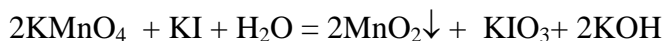


в щелочной среде –



в нейтральной среде –





Следовательно можно сделать вывод об устойчивости соединений: в кислой среде – Mn(II), например, MnSO_4 , HMnO_4 , в нейтральной – Mn (IV) (MnO_2), в сильно-щелочной среде – Mn(VI) (K_2MnO_4).

В ряду соединений $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KTcO}_4 \rightarrow \text{KReO}_4$ устойчивость их увеличивается, а окислительные свойства уменьшаются.

Применение

Марганец входит в состав сплавов, обладающих ценными свойствами. Так, *манганин* (сплав марганца с медью и никелем) обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими свойствами, ценными для электроизмерительной аппаратуры. Из *сплавов Гейслера* (Al–Mn) изготавливают сильные постоянные магниты.

Диоксид марганца широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перганатометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в том числе ускорителей «высыхания» масляной краски (масло, входящее в состав краски, окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Технеций вследствие его радиоактивности и трудности выделения не получил пока большого применения. Наиболее важным соединением технеция является пертехнат натрия NaTcO_4 – очень эффективный ингибитор коррозии металлов, применяющийся для защиты от коррозии важнейших узлов ядерных реакторов, точных приборов и т. д. Tc как конструктивный материал в реакторооборудовании, используется для пассивации черных металлов.

Рений – металл, обладающий исключительно ценными свойствами (тугоплавкость, механическая прочность, хорошая электропроводность, устойчивость к действию химических реагентов и др.). Его используют в вакуумной электротехнике; добавка его к вольфраму делает нить для ламп накаливания более долговечной. Из железных листов с электролитическим рениевым покрытием изготавливают цистерны и баки для перевозки соляной кислоты.

Рений и его соединения используют в химической промышленности в качестве катализаторов. Сплавы рения с W, Mo, Ta, Ir, Pt, Os, Ni тугоплавки, нелетучие, механически прочны, трудно окисляются, устойчивы к действию различных химических реагентов, поэтому их широко применяют для изготовления термопар, ювелирных изделий, деталей сверхзвуковых самолетов, ракет и точных приборов, для антикоррозионных покрытий, в производстве TV и др.

Вопросы и упражнения

1. В виде, каких соединений встречается молибден? Как получить оксид молибдена (VI) из дисульфида молибдена и молибден из оксида молибдена (VI). Составьте уравнения реакций.



2. Как изменяются окислительные и восстановительные свойства в подгруппе?
3. Какие свойства проявляют перманганаты? Какие продукты они образуют в зависимости от среды?
4. Какие оксиды образует марганец и рений? Как изменяются свойства оксидов марганца с повышением степени окисления? Напишите уравнения их взаимодействия со щелочами и кислотами.
5. Как изменяется окислительная активность в ряду соединений в высшей степени окисления от марганца к рению?
6. Кто легче окислится кислородом воздуха – манганат калия или ренат калия? Составьте уравнение реакции.
7. Определите роль диоксида марганца в реакциях:

$$\text{MnO}_2 + \text{CO}_2 + \text{KI} = \text{I}_2 + \text{MnCO}_3 + \text{KHCO}_3$$

$$\text{MnO}_2 + \text{NH}_3 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
8. *Определите истинность утверждения:* при окислительном обжиге молибденитового концентрата, проводимом при 660 °С, содержащийся в нем рений образует Re_2O_7 , который уносится с газовым потоком. Неполный возгон рения может быть обусловлен частичным взаимодействием его оксида с кальцитом (CaCO_3) с образованием перренатов.
9. Рассчитайте массу выделившегося марганца при пропускании тока силой 1 А в течение 10 ч через раствор сульфата марганца.
10. Возможно ли восстановление рения из его оксида при стандартных условиях?

$$\text{Re}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2 = \text{Re} + 3\text{H}_2\text{O}$$

–1240	0	0	–242	$\Delta H^\circ_{298, \text{кДж/моль}}$
207	130,7	32,6	189	$\Delta S^\circ_{298, \text{Дж/(моль·град)}}$

3.8. Элементы VIII В группы (подгруппа железа)

Элементы VIII В группы образуют три триады в соответствии с периодами, в которых расположены в периодической таблице Д.И. Менделеева. В данном параграфе рассматриваются элементы подгруппы железа. Свойства их закономерно изменяются в соответствии с заполнением электронами d-подуровня и в пределах электронных аналогий. Поэтому их делят на семейство железа – Fe – Co – Ni, *легкие платиновые металлы* – Ru – Rh – Pd, *тяжелые платиновые металлы* – Os – Ir – Pt. Рассмотрение свойств этих элементов целесообразно вести по периодам, что соответствует их применению в технике.

Распространение в природе и получение

Железо – один из самых распространенных (после Al) металлов, содержание в земной коре составляет 4,65 мас.%. Co и Ni встречается значительно реже – $2 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Железо относится к основным металлам.



Пирит

К основным минералам подгруппы красный железняк, (зеленый железняк; или магнетит; FeCO_3 – сидерит; колчедан).



Гематит

железа относятся: Fe_2O_3 – *магнетит*; Fe_3O_4 – *магнетит*, CuFeS_2 – халькопирит; FeS_2 – пирит (*железный колчедан*).

Кобальт входит в состав полиметаллических руд, сопутствующих Cu, Ni, Fe. Встречается он в виде минералов: CoS_2 – кобальт-пирит; CoAsS – кобальтовый блеск.

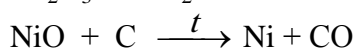
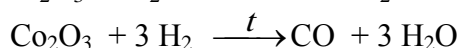
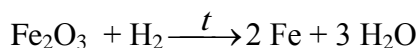
К минералам никеля относятся: NiS – миллерит; NiAsS – никелевый блеск; NiAs_2 – купферникель, NiO – бунзенит.

Сплавы на основе железа принято называть *черными металлами*, а их производство – *черной металлургией*.

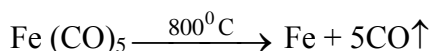
При переработке железных руд образуется чугун, выплавка которого производится в доменных печах (*домнах*). С устройством доменной и процессами, протекающими при выплавке чугуна печи необходимо ознакомиться дополнительно [1, с.441; [переработка](#)].

Кобальт из мышьяковистых, никель из медно-никелевых сульфидных руд получают окислительной плавкой с последующим восстановлением их оксидов.

Восстановление оксидов и гидроксидов этих металлов осуществляется водородом, алюминием, кремнием, углеродом и другими восстановителями при нагревании



Сверхчистые металлы получают термическим разложением карбониллов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Ni}(\text{CO})_4$, при $P = 250$ атм, $t = 200$ °C, например:



Возможно также получение металлов электролитическим путем (электролиз растворов NiSO_4 , CoSO_4).

Физические свойства

Железо, кобальт и никель представляют собой блестящие белые металлы с сероватым (Fe, Co) или серебристым (Ni) оттенком. Это тугоплавкие и тяжелые металлы, обладающие превосходными механическими свойствами и образующие множество сплавов ([табл.3.9](#)).

Таблица 3.9

Некоторые свойства элементов подгруппы железа

Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	Ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса, В		Т пл., °С	Т кип., °С	Содержание в земной коре, масс. %	Относительная электроотрицательность по Полингу
				Э ²⁺ Э	Э ³⁺ Э				
Fe	0,126	7,9	7,89	-0,44	-0,036	1 539	2 740	4,65	1,8
Co	0,125	8,8	7,87	-0,28	0,4	1 439	2 255	4·10 ⁻³	1,8
Ni	0,124	8,9	7,64	-0,25	—	1 455	1 728	4·10 ⁻⁸	1,8

Железо обладает хорошей пластичностью и ферромагнитными свойствами (намагничивается и сохраняет свои магнитные свойства по прекращению действия магнитного поля). Оно имеет четыре изотопа: 54, 56 (основной), 57 и 58; есть у него и радиоактивные изотопы – 55 и 59. Кобальт по отношению к железу более тверд и хрупок.

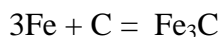
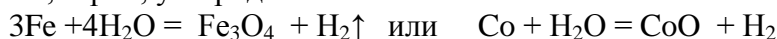
Химические свойства

Значение стандартных электродных потенциалов этих металлов позволяет отнести их к металлам средней активности. Причем активность в ряду Fe – Co – Ni уменьшается.

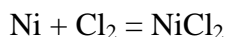
Отношение к неметаллам. В обычных условиях Co и Ni устойчивы к кислороду влажного воздуха а Fe в этих условиях ржавеет: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При температуре красного каления сгорает, превращаясь в железную окалину Fe₃O₄.

При нагревании все металлы взаимодействуют с парами воды, кислорода, галогенами, серой, углеродом и CO:



цементит



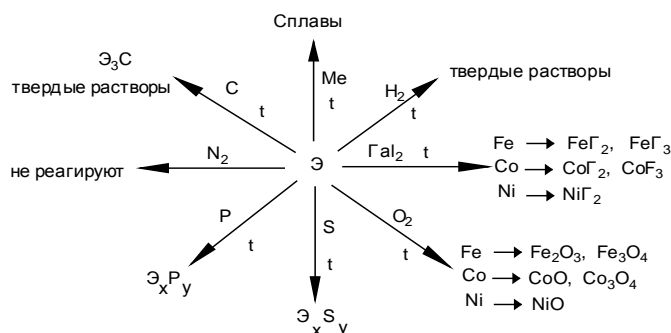
С азотом эти металлы непосредственно не реагируют, но косвенным путем можно получить металлоподобные Fe₄N; Fe₂N. Co₂N.

С углеродом образуют металлоподобные карбиды: Me₃C, Me₂C, а с фосфором – Me₃P₂.

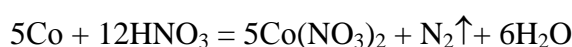
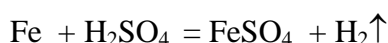
Все металлы образуют карбонилы: Ni(CO)₄, Fe(CO)₅, Co(CO)₄ или Co₂(CO)₈, обладающие диамагнитными свойствами.

Данные металлы растворяют водород, образуя гидриды состава: MeH, MeH₂, MeH₃ и MeH₄. Наибольшей растворяющей способностью обладает никель, чем объясняется его высокая каталитическая активность в реакциях гидрирования.

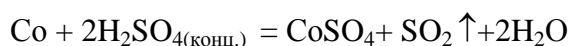
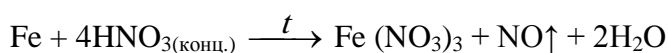
Схематично взаимодействие металлов подгруппы железа с неметаллами можно представить схемой:



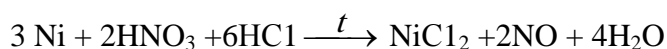
Отношение к кислотам. В кислотах $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$, HCl , $\text{HNO}_3(\text{разб.})$ растворяются Fe и Co при обычной температуре, а Ni – при нагревании с образованием солей металла в степени окисления (II):



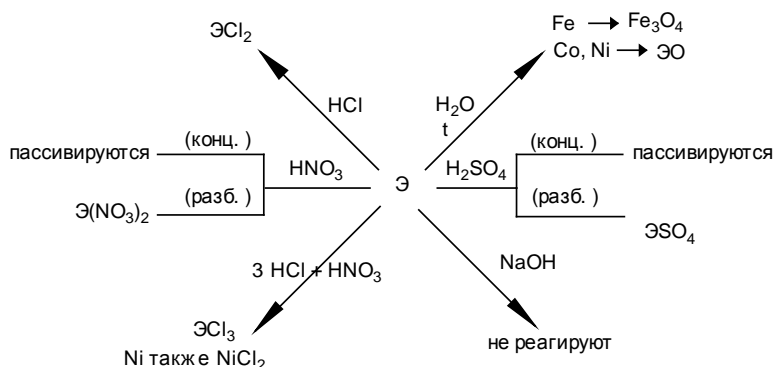
В кислотах – окислителях концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 все металлы пассивируют, но при нагревании растворяются с образованием солей Fe (III), а Co и Ni (II), например:



Царская водка растворяет все металлы:



Схематично отношение металлов семейства железа к кислотам можно представить так:



В обычных условиях в щелочах Fe Co и Ni не растворяются.

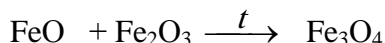
Соединения металлов

Для железа наиболее характерны два ряда соединений: соединения железа (II) и железа (III). Наиболее устойчивы простые соединения кобальта (II), а среди координационных – соединения трехвалентного кобальта.

Оксиды. Все металлы семейства железа образуют как простые оксиды: ЭО и Э₂O₃, так и смешанные – Э₃O₄, причем Ni₂O₃ и Co₂O₃ малоустойчивы, а более устойчив Co₃O₄ (CoO·Co₂O₃). Все они – твердые вещества, с большой долей нестехиометрии, практически

нерастворимы в воде, щелочах, что свидетельствует об основных их свойствах. Только Fe_2O_3 обладает слабо амфотерными свойствами.

Смешанный оксид Fe_3O_4 , образующийся по реакции:

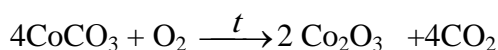


устойчив в воде и в кислотах, в кристаллической решетки имеет ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} , что придает этим кристаллам свойства полупроводников и магнетиков: $\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3}$. Это используется в радиоэлектронике – ферритные антенны.

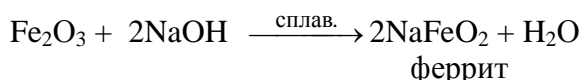
Все оксиды при нагревании совместно с восстановителями (H_2 , CO , C и др.) восстанавливаются до металла, а при обычном нагреве легко переходят в оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ или $\text{Э}_3\text{O}_4$:



Получают оксиды при непосредственном окислении металлов, так и в результате различных процессов разложения карбонатов, нитратов, гидроксидов, например:



Оксид железа (III) взаимодействует со щелочами, оксидами и карбонатами различных металлов (обычно при сплавлении) с образованием ферритов – солей железистой кислоты HFeO_2 :

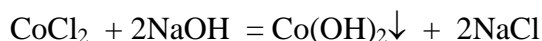


Оксиды кобальта и никеля (III) – сильные окислители в кислой среде, так $E^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1,84\text{В}$, они восстанавливаются до солей металлов (II):

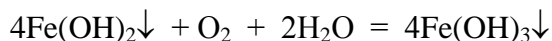


Таким образом, в ряду оксидов Fe_2O_3 – Fe_3O_4 – FeO устойчивость их возрастает.

Гидроксиды. Известны гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (белый), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (синий) – на холоде – α -форма, или розовый – в теплом растворе β -форма), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленый). При подщелачивании растворов солей этих металлов выпадают осадки, например:



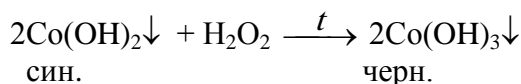
Это слабые основания, устойчивость соединений в ряду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – $\text{Co}(\text{OH})_2$ – $\text{Ni}(\text{OH})_2$ увеличивается. Так, белый гидроксид железа (II) легко превращается в красно-коричневый $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



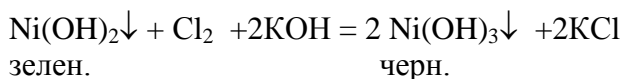
Гидроксиды кобальта и никеля на воздухе устойчивы.

Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ легко растворимы в кислотах.

В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ окисляется слабыми окислителями, например, H_2O_2 :



а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ устойчив на воздухе и окисляется только сильными окислителями в щелочной среде:



Кроме того, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ растворим в аммиаке и солях аммония с образованием синего $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Гидроксиды состава $\text{Э}(\text{ОН})_3$ (более правильно $\text{Э}_2\text{O}_3$) – слабые основания, плохо растворимые в воде, причем $\text{Fe}(\text{ОН})_3$ проявляет амфотерные свойства. Получают его обменной реакцией, а остальные гидроксиды окислением $\text{Co}(\text{ОН})_2$ и $\text{Ni}(\text{ОН})_2$. Свежий раствор легко растворяется в кислотах и при нагревании в щелочах:



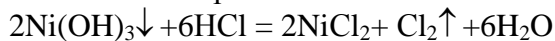
В ряду гидроксидов: $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Co}(\text{OH})_3 - \text{Ni}(\text{OH})_3$

бурый черн. черн.

амф. слаб.амф. основ.

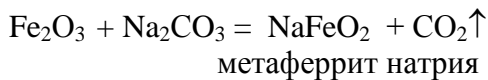
устойчивость соединений уменьшается, а окислительные свойства усиливаются.

Поэтому, при взаимодействии гидроксидов никеля (III) и кобальта (III) с соляной или серной кислотами протекает окислительно-восстановительная реакция, например:

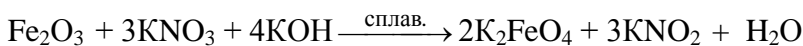


При этом никель, кобальт переходят в более устойчивую степень окисления (II).

Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – это железистая слабая кислота H_3FeO_3 , ее соли ферриты (орто- или мета-) образуются при сплавлении:



Оксид железа (VI) и его гидрат H_2FeO_4 в свободном виде не получены. Устойчивы их соли ферраты, получаемые при сплавлении солей Fe (II) и (III) с окислителями в щелочной среде:



Соли. Соединения железа, кобальта и никеля со степенью окисления (II) в той или иной степени подвергаются гидролизу:

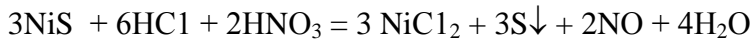


Гидратированные ионы окрашены в бледно-зеленый цвет – Fe^{+2} , розовый – Co^{+2} ; яр-
ко-зеленый – Ni^{+2} цвета. Так, для кристаллогидратов кобальта (II) наблюдается следующие
изменения их состава и окраски:

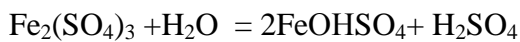


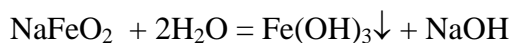
розов. розов. син-фиол. голуб. голуб.

Сульфид никеля (NiS) имеет важное значение, как катализатор. Это труднорастворимое соединение. Растворяется он в соляной кислоте в присутствии окислителей:

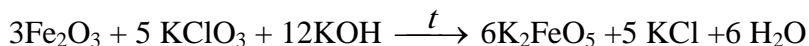


Соли Fe^{+3} в водных растворах гидролизуются, так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ более слабое основание чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

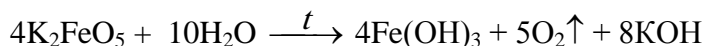




Кроме ферритов, получены ферраты и перферраты – соли *железной* H_2FeO_4 и *над-железной* H_2FeO_5 кислот, которые образуются в сильно щелочной среде:



Ферраты и перферраты щелочных металлов и кальция устойчивы только в твердом состоянии. При растворении в воде они неустойчивы:

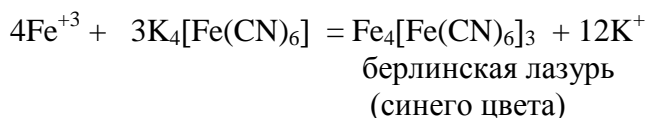


Комплексные соединения

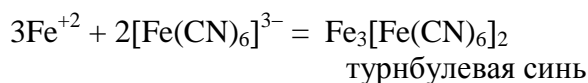
Железо, кобальт, никель образуют множество комплексов с NH_3 , H_2O , CO , NO , CN^- и другими лигандами. Наиболее характерно для них к.ч.= 6, причем наиболее прочны являются комплексы Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+2} .

Карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – бледно-желтая жидкость, кипящая при 105 °С, нерастворимая в воде, но растворимая во многих органических растворителях, способна сильно преломлять свет. Кобальт и никель образует тераткарбонилы, причем возможно образование как мономеров, так и $\text{Co}(\text{CO})_4$ или димеров – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, тримеров – $\text{Co}_3(\text{CO})_{12}$, и т.д..

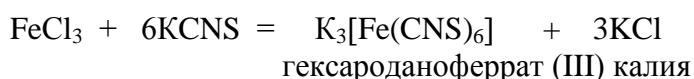
Связывание Fe^{+2} в комплексные частицы стабилизирует степень окисления +2. Так, растворы гексацианоферратов (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – *желтая кровавая соль* – устойчивы по отношению к кислороду воздуха и являются реактивом на ионы Fe^{3+} :



Гексацианоферрат (III) калия: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – *красная кровавая соль*, является реактивом на катионы Fe^{2+} :

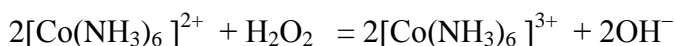


С избытком роданид-иона железо (III) образуется комплексное соединение красного цвета:

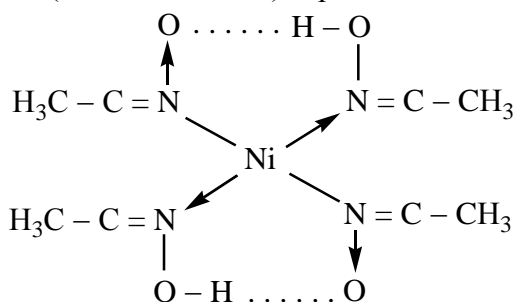


поэтому, данная реакция является качественной для обнаружения катионов Fe (III) в растворе.

Комплексные соединения кобальта (II) очень легко окисляются до степени окисления (III) (комплексы Co в с.о. +3 более устойчивы), например:



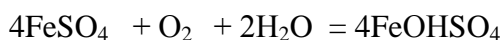
В отличие от кобальта, никель склонен к образованию *внутрикомплексных соединений*. При взаимодействии соединений Ni (II) с аммиачным раствором диметилглиоксима образуется ярко-красный осадок никельдиметилглиоксима – внутрикомплексной соли хелатного (клешневидного) строения:



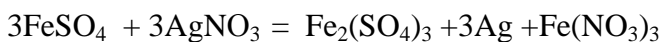
Эта реакция используется в аналитической химии для качественного и количественного определения никеля (реакция Чугаева).

Окислительно-восстановительные свойства соединений

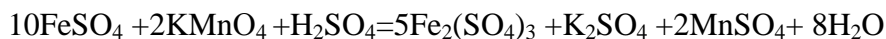
Соединения Fe (II) обладают сильными *восстановительными свойствами*. Поэтому его соли неустойчивы как в жидком, так и в твердом состоянии: Fe^{+2} стабилизируется в двойных солях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – соль Мора, а водные растворы Fe^{+2} легко окисляются:



при этом образуются соединения железа (III):



Взаимодействие сульфата железа с перманганатом калия в кислой среде используется для количественного определения Fe^{+2} в аналитической химии:

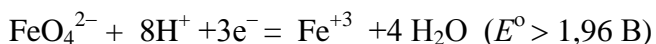


В ряду соединений $\text{Fe}^{+2} - \text{Co}^{+2} - \text{Ni}^{+2}$ восстановительная активность соединений уменьшается, причем у солей никеля она практически отсутствует. В то время, как соединения Fe^{+3} могут быть как окислителями, так и восстановителями, соединения Co(III) и Ni(III), главным образом, – окислителями, причем в ряду она увеличивается.

Вследствие окислительных свойств Fe^{+3} его соли (FeI_3 , Fe_2S_3 , $\text{Fe}(\text{CN})_3$) являются неустойчивыми соединениями. При попытке их получения протекает окислительно-восстановительная реакция, так при сливании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2S не образуется осадок Fe_2S_3 :



Ферраты являются очень сильными окислителями. По окислительной способности они превосходят перманганат ион, так как



Например, феррат калия окисляет соли марганца (II) и хрома (II) до соответствующих солей металлов в высшей степени окисления (перманганатов, бихроматов):



Из сказанного выше, можно сделать вывод, что соединения Fe (II) легко окисляется в щелочной и кислой среде, а соединения Co(II) и Ni (II), устойчивы к действию окислителей в кислой среде, в только в щелочной среде они окисляются сильными окислителями.

Применение

Железо является основным металлом в современной технике. Его применяют в виде железоуглеродистых (чугун и стали) и легированных другими элементами сталей.

Кобальт и никель главным образом используют как составную часть в специальных и твердых сплавах. На основе кобальта получают жаропрочные и жаростойкие сплавы, например, *виталлиум* – 65 % Co, 28 % Cr, 3 % Ni, 4 % Mn. Данный сплав используют для изготовления частей ракетных двигателей и газовых турбин, очень стоек по отношению к газовой коррозии (до 800 – 900 °C). Сверхтвердые сплавы (например, ВК и др.), представляющие собой цементированные кобальтом твердые карбиды вольфрама и молибдена (WC, MoC), применяются для изготовления режущих инструментов.

Жаропрочные, так называемые металлокерамические сплавы, содержание никеля в которых колеблется в пределах от 30 до 70 %, и высокодисперсные карбиды тугоплавких металлов и боридов находят широкое применение в электрической промышленности, в качестве элементов электронагревательных приборов, так как могут длительное время выдерживать температуру до 1 100 °C и обладают высоким электросопротивлением.

В технике широкое применение находят магниевые сплавы, например, 14 %, Ni, 24 % Co, 9 % Al, 3 % Cu, 50 % Fe. Сплав состава 78,5 % Ni и 21,5 % Fe, под названием - *пермаллой*, обладает высокой начальной магнитной проницаемостью и используется в телефонной, радио- и другой слаботочной технике.

Из комплексных соединений наибольшее применение нашел пентакарбонил $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в качестве детонатора для моторного топлива, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – для никелирования изделий.

Широкое применение данные металлы находят в качестве катализаторов (синтез аммиака, гидрирование органических соединений), а также (кобальт, никель) для гальванического покрытия поверхности металлов и их изделий, придавая им красивый внешний вид и предохраняя их от коррозии.

Вопросы и упражнения

1. Напишите электронные и электронно-графические формулы атомов Fe, Co, Ni. Укажите их валентные электроны.
2. Сравните устойчивость степеней окисления элементов семейства железа.
3. Охарактеризуйте кислотно-основной характер их оксидов и гидроксидов и напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Назовите и важнейшие природные соединения железа, кобальта и никеля.
5. Опишите химические процессы, протекающие при получении кобальта, никеля.
6. Какие реакции лежат в основе получения железа в доменной печи?
7. Что такое сталь? Каким способом ее получают? Конверторный и мартеновский способ получения стали.

8. В чем отличие в поведении железа, кобальта и никеля по отношению к растворам кислот и щелочей? подтвердите ответ соответствующими уравнениями реакций.

8. Оцените возможность получения чистого железа электролизом водного раствора сульфата железа?

9. Каким образом изменяется окислительно-восстановительная активность соединений в ряду Fe (II) – Co – Ni (II)?

10. Объясните, почему разное координационное число в карбонилах железа и кобальта?

11. Определите массу минералов, присутствующих при спекании 100 кг шеелитового концентрата с содой, содержащего (%) 0,75 Fe; 0,1 As; 0,1 Cu. В исходном концентрате Cu находится в халькопирите – CuFeS₂; As в скородите FeAsO₄; Fe еще находится в пирите FeS₂.

Ответ: 0,26 кг FeAsO₄; 0,29 кг CuFeS₂ кг; 1,26кг FeS₂.

3.9. Элементы VIII В группы (подгруппа платиновых металлов)

В данном параграфе рассматриваются свойства подгруппы платиновых металлов. Две триады химических элементов VIII группы объединены условно в подгруппы платиновых металлов. Вместе с близкими им по свойствам Au и Ag они относятся к благородным или *драгоценным* металлам. Конфигурация их валентных электронов такова:

Ru	Rh	Pd
$5s^2 4d^6$	$5s^2 4d^7$	$5s^0 4d^{10}$
Os	Ir	Pt
$6s^2 5d^6$	$6s^2 5d^7$	$6s^1 5d^9$

Наибольшее сходство проявляют элементы в вертикальных диагоналях, являясь полными электронными аналогами. У элементов же, расположенных по горизонтали, проявляются заметные различия в свойствах.

Характерными для металлов платиновой группы являются следующие степени окисления:

Ru	Rh	Pd
+8,+6, (+4), +3	(+3) +4	(+2),+4
Os	Ir	Pt
(+8),+6,+4	(+4),+3	+2,(+4),+6

Их координационные числа составляют 6 и 4. Устойчивость соединений с максимальной степенью окисления элементов возрастает сверху вниз по вертикали и убывает слева направо по горизонтали (*d*-орбитали постепенно заполняются электронами).

Распространение в природе и получение

В природе платиновые металлы встречаются почти исключительно в самородном состоянии, обычно все вместе. Они встречаются в металлическом состоянии в виде многочисленных природных сплавов, содержащих также Au, Cu, Ni и др. Основными компонентами этих сплавов Os и Ir (70–90 %) и остальные Pt-металлы.



Основная часть металлов платиновой группы в виде соединений ассоциирована в медно-никелевых сульфидных рудах. Встречаются также самородная Pt и Pd. Известными минералами элементов данной подгруппы являются: RuS_2 – лаурит, PtS – куперит, Pd_3Sb – палладинит, $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$ – брэггит.

Все платиновые металлы являются малораспространенными и рассеянными элементами. Их содержание в земной коре составляет от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ мас. % (Ir). Поэтому они стали известны сравнительно недавно. Первой была открыта платина (1750г), последним в 1884 г. – рутений, русским ученым К. Клаусом, который был назван в честь России (Ruthenia – Россия).

Основная часть платиновых металлов извлекается из сульфидных платиносодержащих медно-никелевых руд. Методом флотации руду обогащают, из концентрата выплавляют Cu и Ni. Различными операциями удаляют остальные неблагородные металлы и сумму Pt-металлов доводят до 60 % (преобладают Pt и Pd). Далее действуют царской водкой, переводя металлы в раствор в виде $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$. Из растворов путем сложных операций выделяют Pt, Pd, Ir, Rh, Ru.

Физические свойства

Металлы этой группы – серебристо-белые, твердые. Pd – металл светло-серого цвета, а Os имеет синеватый оттенок.

Рутений, осмий, родий и иридий тугоплавкие металлы. Pd и Pt – ковкие металлы. Ir поддается механической обработке только при температуре красного каления. Ru и Os наиболее твердые и хрупкие из данных металлов. Из них наиболее твердыми и хрупкими являются Ru и Os. Самый тяжелый из всех металлов – осмий, он очень твердый, но поддается растиранию в порошок.

Платиновые металлы делятся на: *легкие* ($d = 12 \text{ г/см}^3$) Ru, Rh, Pd и *тяжелые* ($d = 22 \text{ г/см}^3$) Os, Ir, Pt.

Температуры плавления и кипения металлов платиновой группы уменьшаются слева направо в триадах и возрастают сверху вниз. Несмотря на близость атомных радиусов и энергий ионизации, химические свойства платиновых металлов во многом индивидуальны.

Изменение некоторых физико-химических свойств платиновых металлов приведены в [таблице 3.10](#).

Таблица 3.10

Физико-химические свойства платиновых металлов

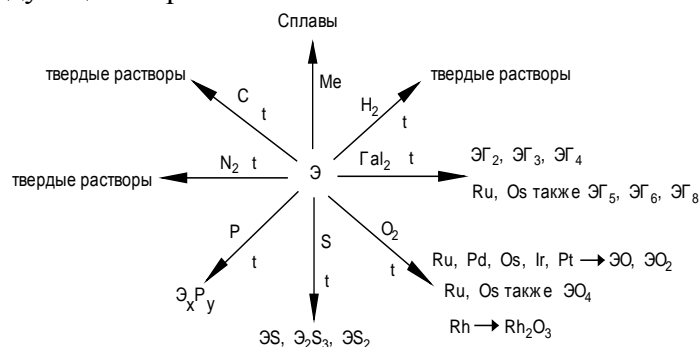
Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	Иониз., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\mathcal{E}^{n+}/\mathcal{E}^0$, В	Тпл., °С	Содержание в земной коре, масс. %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Ru	0,134	12,4	7,36	$\text{Ru}^{+8}, \text{H}^+/\text{Ru}^{+4} = 1,4$ $\text{RuO}_4, \text{H}^+/\text{Ru}^0 = 1,04$	2 250	$9 \cdot 10^{-7}$	1,42
Rh	0,134	12,4	7,46	$\text{Rh}^{+3}, \text{HCl}/\text{Rh}^0 = 0,5$	1 966	$2 \cdot 10^{-7}$	1,45
Pd	0,137	12,0	8,33	$\text{Pd}^{+4}, \text{HCl}/\text{Pd}^0 = 0,92$ $\text{Pd}^{+2}, \text{HCl}/\text{Pd}^0 = 0,59$ $\text{Pd}^{+2}, \text{NH}_3/\text{Pd}^0 = 0$	1 552	$2 \cdot 10^{-7}$	1,32
Os	0,135	22,5	8,7	$\text{OsO}_4, \text{H}^+/\text{OsO}_2 = 0,96$ $\text{OsO}_4^{2-}/\text{OsO}_2 = 0,1$ $\text{OsO}_4, \text{H}^+/\text{Os}^0 = 0,85$ $\text{OsO}_2, \text{H}^+/\text{Os}^0 = 0,72$	3 000	$5 \cdot 10^{-7}$	1,52
Ir	0,135	22,4	8,7	$\text{IrO}_2, \text{H}^+/\text{Ir}^0 = 0,94$ $\text{Ir}^{+3}, \text{HCl}/\text{Ir}^0 = 0,86$	2 450	$2 \cdot 10^{-9}$	1,55
Pt	0,138	21,5	9,0	$\text{Pt}^{+4}, \text{HCl}/\text{Pt}^0 = 0,76$ $\text{Pt}^{+2}, \text{HCl}/\text{Pt}^0 = 0,75$ $\text{Pt}^{+2}, \text{NH}_3/\text{Pt}^0 = 0,25$	1 773	$5 \cdot 10^{-8}$	1,44

Химические свойства

Платиновые металлы малоактивны и весьма стойки к химическим воздействиям. Родий и особенно иридий отличаются высокой химической устойчивостью. Платина и палладий более реакционноспособны.

Отношение к неметаллам. При нагревании (в мелко раздробленном состоянии) платиновые металлы взаимодействуют почти со всеми активными неметаллами. Палладий и платина способны адсорбировать на своей поверхности газы. Так, 1 объем Pd при комнатной температуре поглощает 850 объемов H_2 , а Pt – 100 объемов водорода. Это позволяет использовать их в качестве катализаторов.

Схематично взаимодействие металлов платиновой группы можно представить следующим образом:



Родий, иридий взаимодействуют с неметаллами при температуре красного каления. Так,

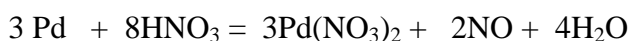


Все металлы, кроме Pt, окисляются на воздухе. Os медленно окисляется кислородом воздуха до OsO₄.

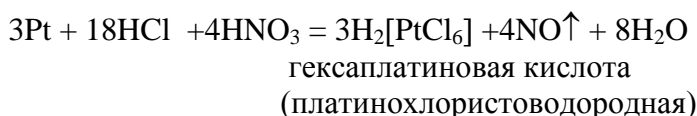
Отношение к кислотам. Металлы Pt -группы химически инертны. Они инертны к кислотам, но хорошо растворимы в смеси кислот.

В компактном состоянии Os, Rh, Ru, Ir устойчивы по отношению к кислотам и смесям.

В отличие от остальных платиновых металлов палладий растворяется в концентрированной азотной кислоте и царской водке (подобно серебру):



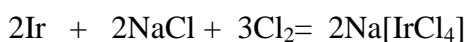
Платина хорошо растворяется лишь в царской водке при нагревании (подобно золоту):



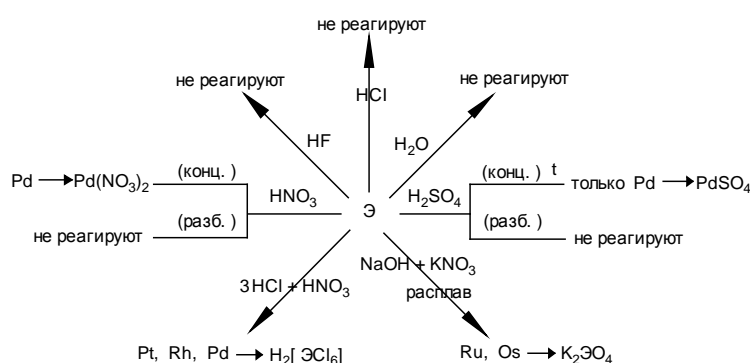
Хлорирование металлов платины, палладия в среде HCl позволяет перевести их в растворимое состояние Pt (IV) и Pd (II):



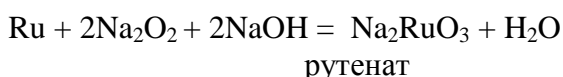
Мелкодисперсный родий и иридий хлорируют при температуре красного каления:



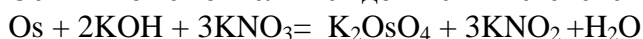
Взаимодействие данных металлов с растворами кислот и щелочей можно представить в виде схемы:



При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей платиновые металлы переходят в соответствующие анионные комплексы. Например, рутений при спекании с пероксидами натрия или бария, образуются, как правило, производные рутения (IV):



Осмий может окисляться до высших степеней окисления:

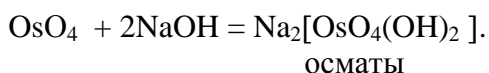


Полученные соединения растворимы в воде.

Соединения металлов

Оксиды. Гидроксиды. Известны оксиды платиновых металлов: ЭО (для Pt и Pd), Э₂O₃ (для Rh, Pt, Ir), ЭO₂ (образуют все оксиды), ЭO₄ (для Ru и Os). Это твердые вещества, кроме того OsO₄ и RuO₄ летучие и являются сильными ядами.

Оксиды OsO₄ и RuO₄ проявляют кислотные свойства при взаимодействии с основными гидроксидами с образованием комплексной соли:



Однако, эти соединения не устойчивы и достаточно быстро разлагаются, особо это характерно для рутения. Наиболее стабилен для рутения оксид RuO₂·2H₂O, черного цвета, который образуется при окислении металла в кислороде (600 °С).

Для осмия и рутения известны оксиды OsO₂ и RuO₂. Различие в их стабильности проявляется в том, что OsO₂ диспропорционирует: 2OsO₂ = Os + OsO₄, а RuO₂ при высоких температурах диссоциирует с отщеплением кислорода. Следовательно, для осмия более стабильна степень окисления VIII, а для рутения IV.

Для иридия известен оксид IrO₂, полученный при нагревании мелкодисперсного порошка иридия с кислородом при ~1 000 °С. Оксид Ir₂O₃ получают из Na₃[IrCl₆] действием щелочи.

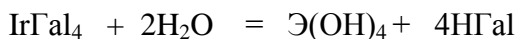
Нагревание на воздухе тонкодисперсного порошка металлического родия или прокаливание его нитрата сопровождается образованием черно-серого порошка Rh₂O₃.

Это гидратированные оксиды Ir₂O₃·nH₂O (n→3), Rh₂O₃·5H₂O, не растворимы в воде и кислотах, но растворимы в кислотах, что указывает на их основной характер.

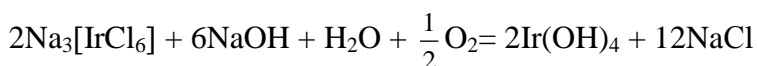
Соответствующие гидроксиды Э(OH)₄ могут быть получены действием щелочи на их хлоридные комплексы:



Гидроксид иридия Ir(OH)₄, точнее IrO₂·nH₂O можно получить при гидролизе галидов IrGa₄:



или косвенным путем:



Гидроксид иридия (IV) почти не растворим в щелочах, но легко растворяется в кислотах.

Элементы второй вертикальной декады – родий и иридий – обладают сходством с кобальтом. Как и последний, эти элементы, особенно родий, склоны к проявлению степени окисления III. Иридий проявляет степень окисления IV, которая не характерна для родия.



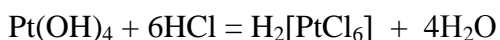
При нагревании дисперсного палладия в токе кислород образуется единственно стабильный оксид палладия PdO. Его гидроксид Pd(OH)₂ существующий только в гидратированном состоянии и легко растворяется в кислотах. Получают его гидролизом Pd(NO₃)₂.

Платина при умеренном нагревании в кислороде растворяет кислород и образует смесь оксидов переменного состава. При дальнейшем нагревании все они диссоциируют. Поэтому оксиды и гидроксиды платины получают косвенным путем, например:

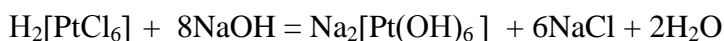


Следует отметить, что оксиды платины в безводном состоянии выделить не удастся, так как при обезвоживании гидратных форм наблюдается разложение оксидов: $2\text{Pt}^{+2} \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{Pt}^{+4}$, с образованием красно-коричневого PtO₂·nH₂O. В свою очередь при высушивании, последний, диссоциирует на простые вещества.

Оксид и гидроксид платины (II) имеет преимущественно основной характер, а производные платины (IV) обладают амфотерными свойствами (преобладают кислотные). При растворении Pt(OH)₄ в кислотах и щелочах образуются комплексные соединения:

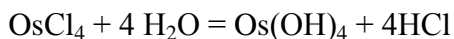
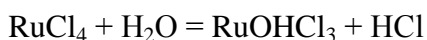


поэтому получить Pt(OH)₄ действием щелочи на хлоридные комплексы H₂[PtCl₆] не удастся:

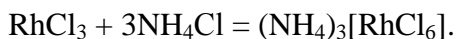


Таким образом, в ряду Ru→Rh→Pd и Os→Ir→Pt отмечается тенденция к увеличению устойчивости оксидов и гидроксидов с низкими степенями окисления. В вертикальных диадах проявляется склонность к образованию производных с более высокими степенями окисления, как это вообще свойственно элементам побочных групп.

Соли. Металлы платиновой группы образуют разнообразные соединения с галогенами. Характерной особенностью высших хлоридов является их способность к последовательной диссоциации с отщеплением хлора при повышении температуры. Галиды (IrCl₄, OsCl₄, RuCl₄, PdCl₂, PtCl₄) хорошо растворимы в воде, при этом первые три хлорида подвергаются гидролизу:



Кроме того OsCl₄ и RuCl₄, а также RhCl₃ взаимодействуют с растворами хлоридов щелочных металлов и аммония, образуя комплексные соединения с к.ч.=6, например:



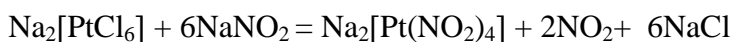
Комплексные соединения

Все платиновые металлы отличаются большой склонностью к образованию комплексных соединений с различными лигандами (Cl⁻, NO₂⁻, CN⁻, CNS⁻, CH₃COO⁻, H₂O, NH₃ и др.), с координационным числом = 4, 6.



В технологической практике аффинажа особую роль играют комплексные галогениды, нитриты, сульфаты, аммиакаты платиновых металлов. Методы разделения платиновых металлов основаны на различной устойчивости, растворимости и экстрагируемости комплексных нитритов.

В растворах аффинажного производства присутствуют устойчивые комплексные нитриты платиновых металлов: Pt (II) и (IV), Pd (II), Rh (III), Ir (III). Образуются они при нагревании хлоридных растворов с избытком нитритов щелочных металлов. Например, при нагревании растворов гексахлороплатината (IV) натрия с NaNO_2 образуются производные платины (II):



Аналогично, при нагревании слабокислых растворов комплексных хлоридов иридия (IV) в избытке нитритов щелочных металлов образуется гексанитроиридат (III) натрия.

Натриевые соли нитритных комплексов Pt (IV), Ir (III) в растворе обладают большой устойчивостью, не подвергаются гидролизу и не разлагаются при нейтрализации раствора до pH~8-10 и его кипячении. Так, для $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ pK~ 19,6. Устойчивость $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ выше (pK~ 21,7), но при pH > 8 выделяется гидроксид палладия.

Они хорошо растворимы в воде, особенно гексанитритные комплексы родия (III) (при 100 °C составляет 100 г в 100мл). На способности их к высаливанию при насыщении растворов по NaNO_2 основан один из известных методов аффинажа родия.

Для отделения иридия от Pt, Pd, Ru используется его осаждение в виде смешанной аммонийно-натровой соли $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, которая плохо растворима в воде и не растворима в 10 %-м растворе хлорида аммония.

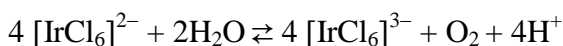
Самой распространенной формой нахождения платиновых металлов в растворе являются комплексные галогениды: $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и др.

Натриевые соли комплексных хлоридов платиновых металлов хорошо растворимы в воде. Комплексные хлориды Pt (II) и (IV) являются довольно устойчивыми соединениями, так как общая константа нестойкости для комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ равна 10^{-33} , а для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ – 10^{-16} . В слабокислых растворах, особенно на свету и при нагревании все они гидролизуются с образованием аква- или аквагидроксо соединений.

Незначительная растворимость гексахлороплатината (IV) аммония в растворе NH_4Cl (0,003%) позволяет выделить платину из раствора в технологии аффинажа.

Известны хлоридные комплексы Pd, Ru, Rh, Os, Ir (IV), Ir, Ru (III), Pd(II). Они обладают различной устойчивостью в растворах. Так, соль $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ устойчива лишь в присутствии окислителей (HNO_3 , HClO_4), а при кипячении водных растворов и при взаимодействии с соляной кислотой она разлагается с образованием бурого раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$.

Гексахлорородиаты (III) являются прочными соединениями (pK~19), а комплексные хлориды иридия (IV), рутения (IV) в разбавленных растворах способны восстанавливаться восстановителями средней силы ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, FeCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.). В слабокислых и слабощелочных растворах происходит спонтанное восстановление иридия (IV) до (III):

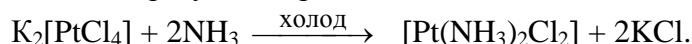


Возможен и обратный перевод при действии окислителей (хлора, азотной кислоты).

В зависимости от температуры, концентрации кислоты, иона комплексообразователя (родия, иридия, осмия, родия) возможно образование различных по составу аква- и гидрохлоридных комплексов.



Весьма обширен класс комплексных аммиакатов, разного состава. Они очень устойчивы, трудно восстанавливаются и трудно поддаются переводу в другие химические соединения, легко образуются при действии аммиака на комплексные хлориды:



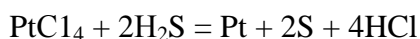
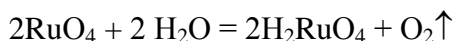
Поэтому в практике платиновых металлов раствор аммиака не используется для нейтрализации.

Известны соединения, в которых Pd и Pt (II) входят в состав и катиона и аниона: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]^-$ — зеленая соль Мангуса, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]^-$ — красный осадок Вокелена.

Окислительно-восстановительные свойства соединений

Окислительно-восстановительные реакции протекают на всех стадиях аффинажа и анализа платиновых металлов: растворение металлов, выделение металлов из растворов, отделения металлов друг от друга и от неблагородных металлов.

Соединения осмия (VIII), рутения (VIII) палладия (IV), иридия, платины (IV) проявляют окислительные свойства, например:



В щелочной среде Os (VIII) может восстанавливаться до степеней окисления +6, +4.

Восстановление соединений Pd (IV) до (II) происходит по мере удаления окислителя из раствора (например, нагревом, продувкой). Соединения родия и иридия (IV) в (III) переходят в присутствии восстановителей средней силы, например, солями железа (II), спиртом, гидрохиноном, аскорбиновой кислотой, гидразином (N_2H_4) и др. Платина, при этом может быть выделена в металлической форме.

Восстановление других соединений платиновых металлов до металла может быть осуществлено цинком, магнием, солями Ti (III), либо водородом под давлением при высокой температуре. Однако, осаждение металлического родия протекает более сильными восстановителями (соли хрома и ванадия (II)).

Обратный переход соединений Pt (II) в Pt (IV), Ru (III) в Ru (IV), Pd (II) в Pd (IV) возможен в присутствии окислителей (хлор, азотная кислота, перекись водорода, соли Co (III), NaClO_3).

Применение

В настоящее время основным промышленным потребителем металлов платиновой группы (~70% Pt, Pd, Rh) является автомобильная промышленность. С 1976 г. на автомобилях, выпускаемых в США (затем в Канаде, Японии, Западной Европе) устанавливают патроны с катализаторами, способствующие снижению концентрации оксида углерода и углеводородов в выхлопных газах.

Способность платины сорбировать кислород позволяет использовать её в качестве катализатора процессов окисления (контактный способ производства серной кислоты, ка-

талитическое окисление аммиака и т. д.). Большое количество водорода адсорбирует палладий, поэтому палладиевые фильтры используют для глубокой очистки водорода.

Благодаря коррозионной устойчивости, палладий применяют в электротехнике для производства контактов, сенсоров, реле, в электронике – в производстве «толстопленочных» гидридных интегральных схем. В получении их используется также и рутений.

Платина используется для изготовления химической посуды и ответственных деталей химической аппаратуры, работающих в агрессивных средах при высоких температурах. Проволоки сплава платины и 10 %-м содержанием родия являются ветвями высоко-температурной платина–платинородиевой термопары, позволяющей измерять температуру до 1 600 °С в окислительной атмосфере.

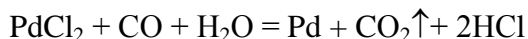
Чистый палладий (наряду с родием) применяется также для изготовления зеркал. Хотя отражательная способность палладия ниже, чем у серебра, преимуществом таких зеркал является то, что они сохраняют свое качество при нагреве до высоких температур, что крайне важно, например, в гелиотехнике, к тому же они не темнеют от воздействия сероводорода.

Сплавы иридия с осмием обладают исключительной твердостью и износостойкостью и используются для изготовления ответственных деталей точных механизмов, лезвий хирургических инструментов, наконечников перьев для авторучек.

Значительные количества металлов платиновой группы используются в ювелирной промышленности. Эти металлы наряду с золотом и серебром служат в качестве валютных активов.

Интерметаллические соединения платиноидов оказались перспективными сверхпроводниками со сравнительно высокими критическими температурами сверхпроводимости. Одно из соединений платины – цис-амминплатина (II) используется как традиционное средство для лечения раковых заболеваний.

Соединения платиноидов используются в меньшей степени. Так, PdCl_2 используют как индикатор на угарный газ CO в атмосфере, поскольку CO в растворах способен восстанавливать PdCl_2 до металлического палладия:



Производные платина (VI), например PtF_6 , используются в неорганическом синтезе как суперокислители. Комплексные соединения платиноидов находят применение для разделения металлов в процессе аффинажа.

Вопросы и упражнения

1. Напишите электронные формулы атомов металлов платиновой группы. Какие степени окисления характерны для металлов.
2. Сравните отношение металлов платиновой группы к растворам азотной, серной кислот? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Какие из металлов платиновой группы растворимы в хлористых растворах в присутствии газообразного хлора?
4. Составьте формулы комплексных соединений платины(II): $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, KCl , $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений. Составьте выражения их констант нестойкости.
5. Сколько молей палладия взаимодействует с избытком азотной кислоты, если при этом выделяется 44,8 л диоксида азота (н.у.).

6. Укажите, для каких платиновых металлов характерна степень окисления +3? Напишите их оксиды и гидроксиды. Охарактеризуйте их химические свойства.
7. Какой из комплексных ионов является термодинамически устойчивым: а) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; б) $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$; в) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$; г) $[\text{IrCl}_6]^{3-}$.
8. Определите продукты реакций и расставьте коэффициенты: а) $\text{Os} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \dots$ б) $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 = \dots$ в) $\text{Pt} + \text{Cl}_2 + \text{HCl} = \dots$ г) $\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$ д) $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{Cl})_4] + \text{HCOOH} = \dots$ е) $\text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
9. *Сделайте прогноз*: какие соединения металлов платиновой группы будут осаждаться при обработке аммиачных растворов соляной кислотой.
10. *Определите верность утверждения и приведите контраргументы*: при нагревании раствора соединения платины (IV) легко можно перевести с соединения платины (II), так как соединения платины (IV) проявляют окислительные свойства.

После изучения главы Вы должны:

Знать:

- а) физические и химические свойства *d*-металлов;
- б) закономерности изменения свойств простых веществ *d* - элементов;
- в) закономерности изменения кислотно-основных свойств оксидов, гидроксидов, сульфидов *d*-элементов в подгруппе;

Уметь:

- е) составлять электронные и электронографические формулы атомов *d*-элементов;
- ё) сопоставлять кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства *d*-элементов и их соединений;
- ж) записывать уравнения реакций взаимодействия *d*-элементов с водой, кислотами, щелочами;
- з) составлять уравнения реакций с участием *d*-элементов и предсказывать возможность их самопроизвольного протекания.

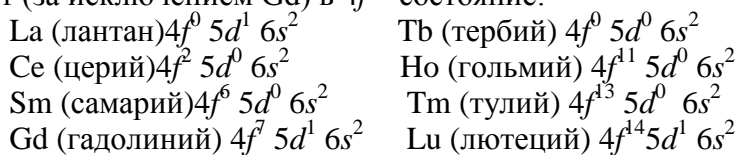
ГЛАВА 4. ХИМИЯ F-ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы, у атомов которых последовательно заполняются $4f$ - и $5f$ - энергетические подуровни, называются f -элементами.

Электронные конфигурации атомов лантаноидов и актиноидов и их свойства

В соответствии с правилом Клечковского в шестом и седьмом периодах после $6s$ - и $7s$ - атомных орбиталей происходит систематическое заполнение электронами f - атомных орбиталей. Только у лантана, актиния и тория электроны занимают d - атомные орбитали из-за более высокой энергии f - орбиталей. Начиная с церия и протактиния идет увеличение атомного номера элемента с заполнения f - атомных орбиталей. Общая электронная конфигурация f - элементов такова: $ns^2(n-2)f^{d-14} (n-1)d^{0-1}$. Они состоят из двух семейств: семейства лантаноидов (Ln) ($4f$ - элементов), иначе называемых редкоземельными элементами (РЗЭ) и семейства актиноидов (Ac) ($5f$ - элементов).

Согласно химическим и спектроскопическим данным при большой энергетической близости $4f$ - и $5d$ - состояний для лантаноидов более энергетически выгодным оказывается все же $4f$ - состояние. Поэтому в их атомах один $5d$ электрон, имеющийся у La, переходит (за исключением Gd) в $4f$ - состояние:



По характеру заполнения $4f$ - подуровня лантаноида разделяются на два подсемейства:

1. Первые семь элементов (Ce – Gd), у которых в соответствии с правилом Хунда заполняются $4f$ -орбитали одним электроном, образуют подсемейство церия.

2. Семь остальных элементов (Tb – Lu), у которых происходит заполнение $4f$ -орбиталей вторым электроном, объединяются в подсемейство тербия.

При незначительном возбуждении один из $4f$ - электронов (реже два) переходит в $5d$ -состояние. Наибольшая вероятность перехода электронов с $4f$ на $5d$ -подуровень у церия. Остальные $4f$ -электроны экранированы от внешнего воздействия $5s^2 5p^6$ -электронами и на химические свойства большинства лантаноидов влияние не оказывают. Таким образом, свойства лантаноидов в основном определяют $5d^1 6s^2$ - электроны. В связи с этим РЗЭ проявляют большое сходство с d -элементами 3 группы—Sc и его аналогами.

Устойчивая степень окисления лантаноидов равна +3. Наличие "аномальных" степеней окисления объясняется стремлением атомов за счет потери 1–4 электронов приобрести устойчивые конфигурации ($4f^0, 4f^7, 4f^{14}$) ближайшего из ионов $La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$:

Ce	$4f^2 5d^0 6s^2$	→	Ce^{4+}	$4f^0 5d^0 6s^0$	$(La^{3+} 5d^0 6s^0)$
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	→	Eu^{2+}	$4f^7 5d^0 6s^0$	$(Gd^{3+} 4f^7 5d^0 6s^0)$
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	→	Yb^{2+}	$4f^{14} 5d^0 6s^0$	$(Lu^{3+} 4f^{14} 5d^0 6s^0)$

В отличие от d -элементов координационные числа лантаноидов могут превышать 9 и достигать 11, 12, 13 и других значений, так как в образовании химических связей участвуют орбитали $6s$ -, $5d$ - и $4f$ - подуровней.

Семейство актиноидов состоит из 14 элементов с атомными номерами 90–103. Согласно теории строения атома, у этих элементов должно происходить заполнение электронами третьего снаружи $5f$ -подуровня, подобно $4f$ подуровню у лантаноидов. Установ-



лено, что в атомах тяжелых элементов периодической системы $7s$ -, $6d$ - и $5f$ -состояния энергетически очень близки друг к другу, поэтому однозначное определение электронной конфигурации актиноидов затруднено (Th – $6d^2 7s^2$, U $5f^3 6d^1 7s^2$, Pu – $5f^6 7s^2$ и т.д.). Наиболее распространена для актиноидов степень окисления +3, однако нередко встречаются и более высокие валентные состояния:

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
+4	+5	+6	+7	+7	+6	+4
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+4	+3	+3	+3	+3	+3	+3

Подобно лантаноидам первые семь элементов семейства актиноидов можно объединить в подсемейство тория (Th–Cm), а остальные семь элементов –к в подсемейство берклия (Bk–Lr). Координационные числа актиноидов разнообразны – от 4 до 12.

Анализ структуры атомов лантаноидов и актиноидов показывает, что элементы обоих семейств близки по свойствам и элементы каждого семейства сходны между собой, так как число электронов на наружном и втором снаружи энергетических уровнях почти у всех элементов одинаково и равно трем.

Изучение актиноидов существенно затруднено радиоактивным распадом их атомов и радиоактивными излучениями.

Свойства лантаноидов, обусловленные наличием $4f$ - электронов, можно разделить на две группы – с монотонно или периодически изменяющимися свойствами.

Монотонно изменяющиеся

К монотонно изменяющимся по ряду f - элементов свойствам можно отнести такие их характеристики, как радиусы атомов и ионов, потенциалы ионизации, стандартные электронные потенциалы, основность.

Изменение радиусов атомов и ионов. В целом, радиусы атомов и ионов лантаноидов с ростом порядкового номера уменьшаются ([рис.4.1](#)).

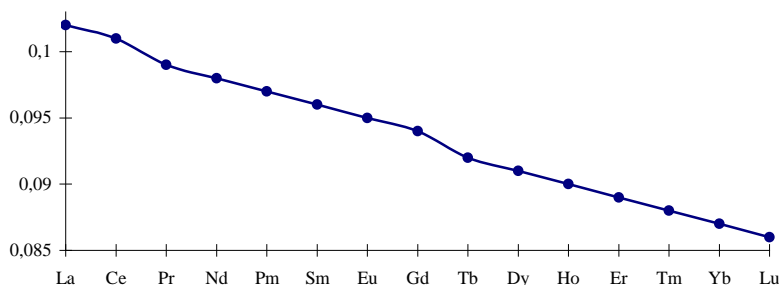


Рис.4.1. Радиусы ионов лантаноидов

Это влияние известно под названием лантаноидного сжатия". Оно объясняется тем, что с ростом числа $4f$ -электронов увеличивается их притяжение к ядру, заряд которого непрерывно растет. Как следствие этого, радиусы атомов и ионов уменьшаются. Подобное явление, называемое "актиноидным сжатием", характерно и для $5f$ -элементов. Радиусы их атомов и трехзарядных ионов тоже уменьшаются с ростом атомного номера.

Изменение потенциалов ионизации. Энергия (потенциал) ионизации – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома. Суммарная энергия, затрачиваемая для перевода атома Ln в Ln^{3+} , принимает следующие значения:

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
I ион	36,	37,	37,	37,	38,	38,	39,	40,	40,	40,	41,
Э-в	5	2	5	8	2	6	5	0	2	3	0

Величины энергий ионизации с ростом порядковых номеров лантаноидов равномерно и закономерно увеличиваются. Это объясняется уменьшением атомных радиусов и, соответственно, ослаблением восстановительной способности лантаноидов. Самый сильный восстановитель среди них – лантан.

Изменение стандартных электродных потенциалов. Поведение металлов в водных растворах характеризуется величинами их стандартных электродных потенциалов. Для лантаноидов они имеют высокие отрицательные значения, т.е. лантаноиды – химически активные металлы, уступающие по активности лишь щелочным, щелочно-земельным металлам, скандию, иттрию и лантану. С уменьшением радиусов Ln^{3+} величины E^0 возрастают (рис.4.2).

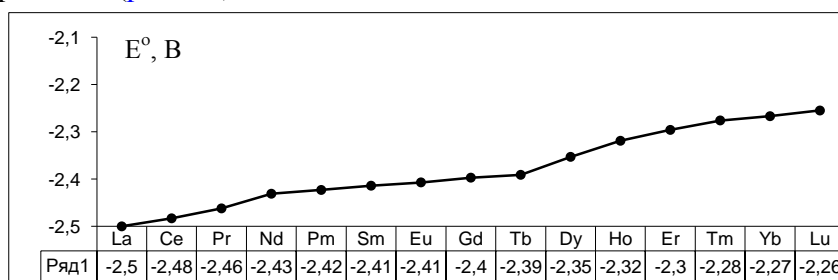
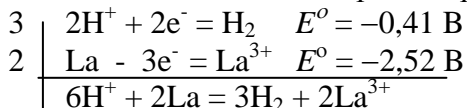


Рис.4.2. Стандартные электродные потенциалы систем $\text{Ln}^{3+}|\text{Ln}$

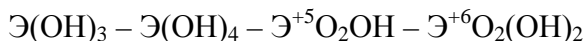
Лантан и лантаноиды энергично растворяются в воде с выделением водорода:



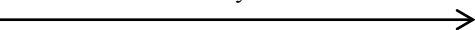
$$\text{Э.Д.С.} = 2,52 - 0,41 = 2,11 \text{ В.}$$

При переходе от La к Lu способность реагировать с водой несколько ослабляется в соответствии с уменьшением восстановительных свойств.

Изменение основности. Основность любых элементов зависит от прочности связи валентных электронов с ядром, а следовательно, от структуры атомов. По ряду лантаноидов радиус атомов уменьшается, при этом прочность связи $\text{La}^{3+}-\text{OH}^-$ увеличивается, основность ослабевает. Наибольшей основностью обладает атом La, он приближается по свойствам к $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Отсюда, как следствие, вытекает способность солей лантаноидов к гидролизу. В ряду $\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ склонность к гидролизу увеличивается. Для гидроксидов актиноидов с ростом степени окисления прослеживается закономерность:



Основные свойства уменьшаются



Итак, "лантаноидное" и "актиноидное сжатие" атомных и ионных радиусов вызывает монотонное изменение свойств f-элементов.

Периодически изменяющиеся свойства

Все f -элементы по способу заполнения f -подуровня можно разделить на две группы: $f^1 - f^2$ и $f^7 - f^{14}$. В пределах каждой группы происходит плавное изменение свойств, прежде всего структурнозависимых, с минимумом на середине $f^3 - f^4$ и $f^{10} - f^{11}$, что позволяет весь ряд f -элементов представить в виде четырех частей с периодически изменяющимися свойствами. К ним относят изменение степеней окисления, магнитных моментов ионов и их окраски.

Изменение степеней окисления. Причины возникновения "аномальных" валентностей подробно рассмотрены выше. Периодичность их изменения по ряду лантаноидов подтверждает [рис.4.3](#).

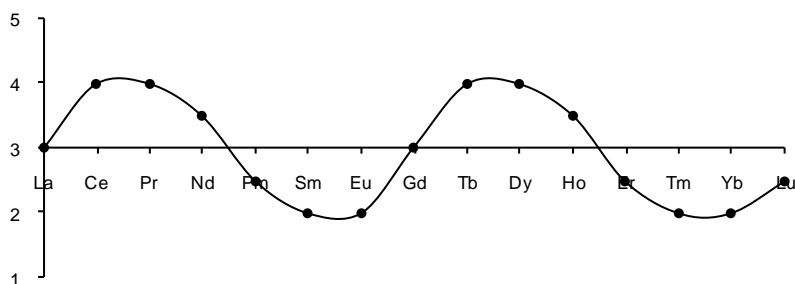


Рис.4.3. Схема валентных состояний лантаноидов

Изменений магнитных свойств. К периодическим свойствам лантаноидов относится также магнитная восприимчивость, определяемая числом неспаренных электронов на $4f$ -подуровне. Изменение значений эффективных магнитных моментов (μ) трехзарядных ионов лантаноидов при 25 °С изображено на [рис.4.4](#). Ход кривой указывает на периодическое изменение магнитных свойств Ln^{3+} подтверждает справедливость деления группы лантаноидов на две подгруппы. Наблюдается почти полное равенство магнитных восприимчивостей ионов с одинаковым числом электронов: Eu^{2+} и Gd^{3+} , Eu^{2+} и Sm^{2+} , Yb^{2+} и Lu^{3+} . Это указывает на тождественность их электронных конфигураций.

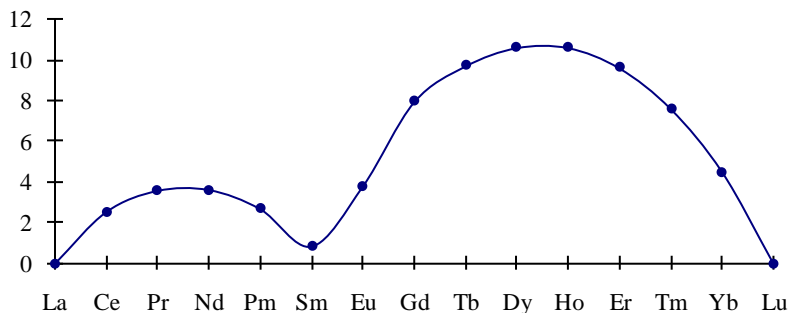


Рис. 4.4. Магнитные моменты ионов лантаноидов

Изменение окраски ионов (Ln^{3+}). Последовательность изменения окраски у первых семи ионов повторяется в обратном порядке у последних семи:

	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
Число неспаренных электронов	0	1	2	3	4	5	6
Цвет	б/ц.	б/ц.	зел.	крас.	жел.	жел	роз.

	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
Число неспаренных электронов	7	6	5	4	3	2	1	0
Цвет	б/ц.	роз.	жел.	жел.	крас.	зел.	б/ц.	б/ц.

Различие в цвете ионов лантаноидов обусловлено различным количеством электронов на 4f-подуровне и различной энергией их переходов на наружные уровни. Одинаковую окраску имеют ионы с одинаковым числом неспаренных электронов. Ионы с устойчивыми конфигурациями 4f⁰ 4f⁷, 4f¹⁴ – бесцветны.

Таким образом, периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а затем по второму электрону предопределяет внутреннюю периодичность в изменении свойств лантаноидов и их соединений.

4.2. Распространение f-элементов в природе и их получение

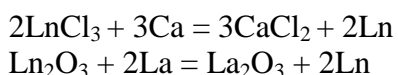
Одним из наиболее важных следствий структурной близости лантаноидов, скандия и иттрия является их постоянное совместное нахождение в природе. Их общее содержание в земной коре составляет около 0,015 %. Для индивидуальных лантаноидов эта величина колеблется от 5·10⁻³ % до 8·10⁻⁵ %, т.е. по распространению в природе они не уступают таким промышленно важным элементам как медь, олово, свинец. Практически нет горных пород, где бы ни было хоть небольшого количества РЗЭ, однако являясь редкими и рассеянными, они не имеют собственных руд.

Лантаноиды с четными порядковыми номерами распространены в природе значительно чаще, чем с нечетными, и составляют 88,5 % от общего числа РЗ элементов. Известно около 200 минералов, содержащих РЗЭ в количестве около 0,1 %, и более 60 минералов со значительным содержанием лантаноидов (5-10 %). Основным источником получения этих элементов является минерал монацит – это смесь фосфатов редкоземельных элементов, содержащая также некоторое количество фосфата тория – (Ln, Th) PO₄, Прометий – радиоактивный элемент, получаемый искусственным путем.

Все актиноиды радиоактивны. Торий (7·10⁻⁵), уран (2·10⁻⁵) и протактиний (8·10⁻¹² %) встречаются в природе, остальные элементы получены искусственным путем в ядерных превращениях. Богатые торием или ураном минералы редки. К ним относятся торит ThSiO₄ и уранит UO₂₋₃.

Основными промышленными способами получения РЗЭ является: металлотермическое восстановление безводных хлоридов, фторидов и оксидов и электролиз расплавов безводных хлоридов или фторидов.

Металлотермическое восстановление из-за высокой активности лантаноидов при температурах 800–1 000 °С проводят в атмосфере инертного газа в танталовых тиглях. В качестве восстановителей обычно используют металлический кальций, магний и лантан:



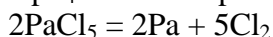
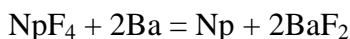
Чистота полученного в виде губки металла составляет 97–99 %. Возможность очистки лантаноидов от примеси кальция или магния вакуумной дистилляцией делает этот метод предпочтительнее электролитического.

Электролиз расплавов солей проводят в стальных ваннах, служащих катодом. В качестве анода обычно используют угольные или графитовые стержни. На аноде выделяется газообразный хлор. Таким способом обычно получают "смешанный металл" – *мишметал*.

талл, представляющий собой сплав металлов цериевой группы (50 % Cl, 25 % La, 20 % Nd, 20 % Pr).

Для получения металлов тербиевой подгруппы применяют электролиз расплавов хлоридов или фторидов РЗЭ с жидким катодом (Cd или Zn). Из полученных сплавов кадмий или цинк отделяют при 900 °С вакуумной дистилляцией.

Актиноиды получают теми же способами, что лантаноиды. Так, U и Th выделяют электролизом их расплавленных комплексных фторидов (KэF5), Th, Np, Pu, Am, Cm – восстановлением фторидов барием или натрием, Pa-термическим разложением соединений:



Остальные элементы (Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) синтезированы в столь малых количествах, что в металлическом состоянии не выделены.

4.3. Разделение смеси соединений f-элементов

Вследствие большой близости свойств лантаноидов (актиноидов) разделение их друг от друга представляло собой одну из труднейших задач технологии.

При разделении используются небольшие отличия в их свойствах: в растворимости их соединений, в способности к комплексообразованию, возможность перехода из одной степени окисления в другую.

Первыми способами разделения лантаноидов были дробное осаждение и дробная кристаллизация, требующие сотен и даже тысяч операций. В современных методах широко используется различие в устойчивости в растворимости комплексных соединений с органическими веществами.

Ионообменная хроматография

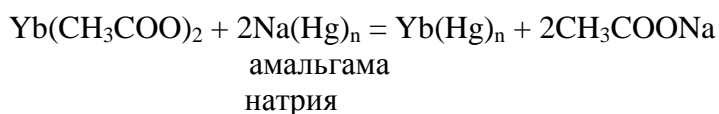
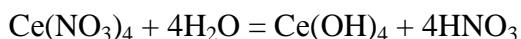
Этот метод заключается в том, что раствор солей РЗЭ и актиноидов пропускают через колонну, заполненную катионообменной смолой (а виде гранул). Комплексообразующая способность f-элементов возрастает, как правило, с уменьшением ионного радиуса, т.е. в ряду La – Lu, Th – Lr. При этом прочность комплексов Э^{3+} с H_2O возрастает и смола хуже адсорбирует находящиеся в водном растворе гидратированные ионы тяжелых f-элементов. Когда через колонну, содержащую лантаноиды (актиноиды), пропускают воду или раствор солей - комплексообразователей, происходит вымывание ионов. Можно так подобрать условия, чтобы колонну покидали ионы, а зависимости от их радиусов, например, в первую очередь ионы с наименьшими радиусами. В ряду РЗЭ прочность связывания ионов лантаноидов с анионными группами ионообменников имеет вид $\text{La}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Pr}^{3+} < \dots < \text{Dy}^{2+} < \text{Y}^{3+} < \text{Ho}^{3+} < \dots < \text{Lu}^{3+} < \text{Sc}^{3+}$.

Жидкостная экстракция

Разделение лантаноидов экстракцией основано на различной растворимости их комплексных соединений в водных и неводных растворителях (кетонах, эфирах, спиртах). Наиболее успешно протекает разделение при обработке растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ трибутилфосфатом. Образующиеся при этом комплексы хорошо растворимы в органических растворителях, и РЗЭ ионы перераспределяются в органическую фазу. С увеличением атомного номера РЗЭ экстрагируемость их возрастает, причем коэффициент разделения двух соседних элементов равен $\sim 2,5$. Поскольку коэффициенты разделения соседних элементов невелики, для получения индивидуальных РЗЭ требуются десятки ступеней разделения.

Разделение по изменению степени окисления

Отделение церия от других РЗЭ основано на переводе его в устойчивое четырехвалентное состояние, самария, европия и иттербия – на переводе в двухвалентное состояние.



4.4. Свойства и применение f-элементов и их соединений

Лантаноиды и актиноиды (Th, U, Pu) – серебристо-белые тугоплавкие металлы (табл. 4.1, 4.2). Лантаноиды ковкие, имеют относительно невысокую твердость (~ 50 кг/мм²). Для них характерна небольшая плотность (наиболее тяжелый Lu имеет $\rho = 9,85$ г/см³). Плотность актиноидов более высока (11-20 г/см³). f-металлы хорошо проводят тепло и электрический ток. Важнейшим физическим свойством лантаноидов (Gd, Sm, Eu, Dy) является поглощение ими тепловых нейтронов.

Актиниды радиоактивны, периоды полураспада для $^{232}_{90}\text{Tm}$, $^{238}_{92}\text{U}$, $^{239}_{94}\text{Pu}$, составляют соответственно $1,39 \cdot 10^4$; $4,5 \cdot 10^9$ и 24 360 лет.

Таблица.4.1

Некоторые свойства атомов лантаноидов

Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	I ион., эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^+ + \text{e}^- = \text{Э}$, В	T пл., °C	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
1	2	3	4	5	6	7	8
Ce	0,182	6,79	5,47	-2,483	799	$7 \cdot 10^{-3}$	1,08
Pr	0,183	6,77	5,42	-2,462	932	$9 \cdot 10^{-4}$	1,07
Nd	0,182	7,01	5,49	-2,431	1021	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1,07
Pm	-	7,22	5,55	-2,423	1168	-	1,07
Sm	0,180	7,52	5,63	-2,414	1077	$8 \cdot 10^{-4}$	1,07
Eu	0,204	5,24	5,66	-2,407	822	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,01
Gd	0,180	7,89	6,16	-2,397	1312	$8 \cdot 10^{-4}$	1,11
Tb	0,178	8,23	5,85	-2,391	1356	$4,3 \cdot 10^{-4}$	1,10
Dy	0,177	8,55	5,93	-2,353	1412	$5 \cdot 10^{-4}$	1,10
Ho	0,177	8,79	6,02	-2,319	1474	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,10
Er	0,176	9,06	6,10	-2,296	1529	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,11
Tm	0,175	9,32	6,18	-2,276	1545	$2,7 \cdot 10^{-5}$	1,11
Yb	0,194	6,96	6,25	-2,267	824	$3,3 \cdot 10^{-5}$	1,06
Lu	0,175	9,84	6,15	-2,255	1663	$8 \cdot 10^{-5}$	1,14

Таблица.4.2

Некоторые свойства атомов актиноидов

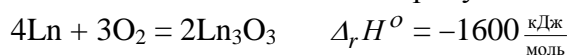
Металл	Рат., нм	Плотность, г/см ³	Ионизационный потенциал, эВ	Стандартный электродный потенциал процесса: $\text{Э}^+ + \text{e}^- = \text{Э}$, В	Тпл., °С	Содержание в земной коре, %	Относительная электроотрицательность по Полингу
Th	0,180	11,72	6,08	-1,899(Th ⁴⁺)	1750	1,3·10 ⁻³	1,11
Pa	0,162	15,37	5,89	-1,46(Pa ⁴⁺)	1840	1·10 ⁻¹⁰	1,14
U	0,153	18,95	6,19	-1,780	1132	2,5·10 ⁻⁴	1,22
Np	0,150	20,25	6,20	-1,856	640	примесь в урановых рудах	1,22
Pu	0,158	19,84	6,06	-2,031	641	следы в урановых рудах	1,22
Am	0,184	13,67	5,99	-2,32	994	-	1,20
Cm	-	13,30	6,09	-2,06	1340	-	1,20
BK	-	14,79	6,30	-1,05	987	-	1,20
Cf	-	15,0	6,30	-1,93	900	-	1,20
Es	-	-	6,42	-2,0	860	-	1,20
Fm	-	-	6,50	-1,96	-	-	1,20
Md	-	-	6,58	-1,7	-	-	1,20
No	-	-	6,64	-1,2	-	-	1,20
Lr	-	-	6,75	-2,06	-	-	1,20

Элементы BK – Lr образуются в ядерных реакциях в таких малых количествах, что их металлические свойства практически не изучены.

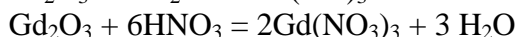
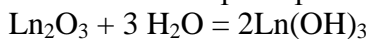
Химические свойства

Лантаноиды и актиноиды обладают высокой химической активностью особенно при высоких температурах и уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам. Химические свойства актиноидов мало изучены, т.к. в свободном виде они получены в недостаточных количествах.

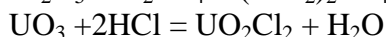
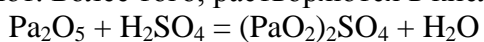
Отношения к неметаллам. Почти все лантаноиды при нагревании до 150–180 °С загораются на воздухе. Наиболее легко самовозгорается церий. На этом основаны его пиррофорные свойства, (давать искру при ударе о твердую поверхность). При горении РЗЭ выделяется много тепла, так при сгорании 1 г-атома La выделяется 222,4 ккал. Из-за высокой активности по отношению к кислороду РЗ металлы хранят под парафином или в керосине:



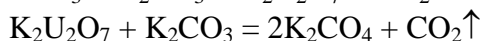
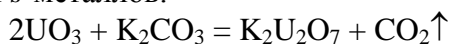
Образующиеся оксиды имеют состав Ln_2O_3 , лишь церий образует CeO_2 , Pr – Pr_6O_{11} и Tb – Tb_4O_7 . Ln_2O_3 – твёрдые вещества, мало растворимые в воде, имеющие ярко выраженный основной характер. Легко растворяются в кислотах:



Диоксиды актиноидов ЭO_2 – твердые вещества, нерастворимые в воде. Они химически стойки – не взаимодействуют с водой, разбавленными кислотами, щелочами (даже при оплавлении). Высшие оксиды Pa_2O_5 , UO_3 кислотных признаков практически не проявляют. Более того, растворяются в кислотах:



Связи атомов кислорода с ионами актиноидов в состоянии окисления (+5) и (+6) настолько прочны, что ионы ЭO_2^+ и ЭO_2^{2+} остаются неизменными во многих химических превращениях (Pa_2^{+} протактинил, UO_2^{2+} – уранил, NpO_2^{2+} – нептунил и т.д.). Высшие оксиды образуют соли (уранаты, диуранаты, нептунаты) только при сплавлении с карбонатами s-металлов:

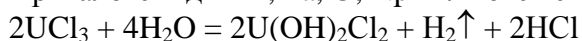


При температуре выше 200 °C все лантаноиды взаимодействует с галогенами, образуя соли LnCl_3 , LnBr_3 , LnI_3 – твёрдые вещества с ионным типом связи. В отличие от указанных галогенидов, LnF_3 не растворимы в воде, поэтому они могут быть получены действием на растворы солей лантаноидов плавиковой кислоты. Это свойство используется на практике для осушения РЗ металлов в виде $\text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{LnF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{LnF}_3 + n\text{H}_2\text{O}$.

Галогениды РЗЭ имеют важное значение в практике получения чистых металлов.

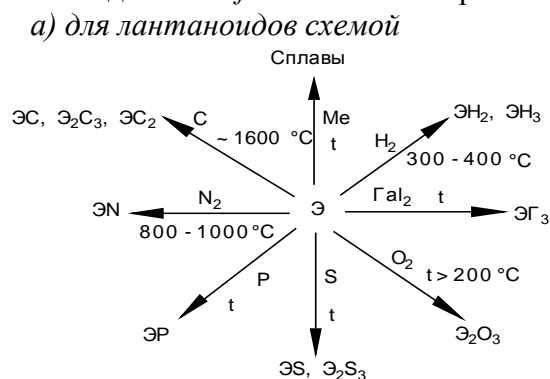
Из галогенидов актиноидов особый интерес представляют гексафториды урана, нептуния, плутония (ЭF_6). Их соединения легколетучи и могут быстро испаряться даже при комнатной температуре. Это важное свойство позволило разработать технологию диффузного разделения изотопной смеси соединений $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$.

Тригалогениды Th, Pa, U, Np являются сильными восстановителями (разлагают воду):

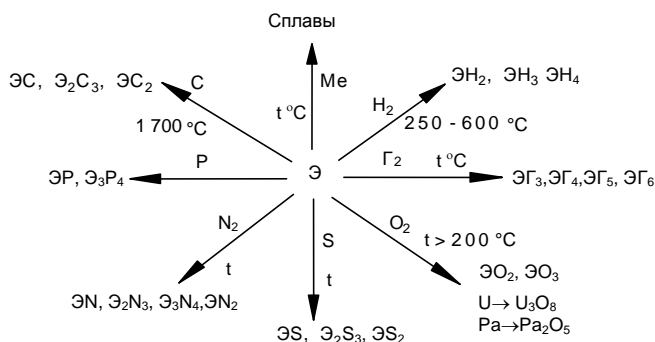


Выше 450 °C лантаноиды горят в парах серы, образуя сульфиды Ln_2S_3 (нередко образуются нестехиометрические сульфиды состава LnS , Ln_5S_7 , Ln_3S_4 , LnS_2). Для них характерны высокие температуры плавления 2 000 °C. Кроме того, они огнеупорны, стойких действию других металлов, что делает их ценными с практической точки зрения.

Взаимодействие f-элементов с простыми веществами можно выразить схемами:

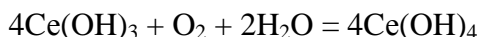


б) для актиноидов схемой

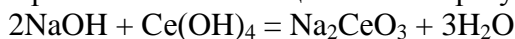


Непосредственное взаимодействие актиноидов с неметаллами – В, С, Si, N, P, Se, Те приводит к образованию твердых металлоподобных соединений, часто нестехиометрических по составу. Одни из них химически инертны, другие, например, US, огнеупорны.

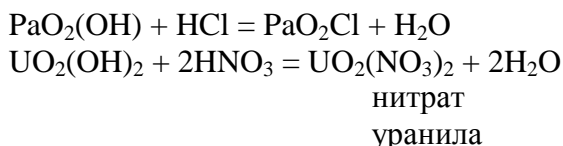
Отношение к воде. Взаимодействие лантаноидов с водой было рассмотрено выше (изменение основности). La медленно реагирует с холодной водой, остальные РЗЭ взаимодействуют с водой при нагревании. Образующиеся Ln(OH)₃ наиболее сильные основания из всех гидроксидов трехвалентных элементов. Ln(OH)₃ могут проявлять амфотерные свойства. Еще более амфотерен Ce(OH)₄, образующийся на воздухе из Ce(OH)₃:



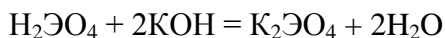
При сплавлении со щелочами образуются соли цераты:



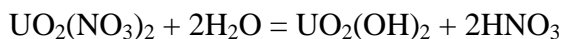
Eu(OH)₂, Sm(OH)₂, Yb(OH)₂ по свойствам близки к щелочам. Гидроксиды актиноидов Э(OH)₄ имеют основной характер и нерастворимы в воде. В высших степенях окисления образуются гидроксиды типа ЭО₂(OH)₂, ЭО₂(OH), являющиеся слабыми основаниями:



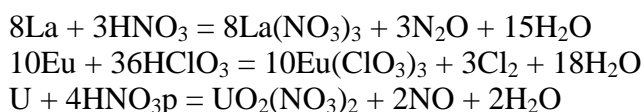
Иногда их представляют в виде кислот НЭО₃ и Н₂ЭО₄, однако кислотные свойства этих соединений выражены слабо и проявляются незначительно лишь при сплавлении со щелочами:



При этом, получаемые уранаты (+6), нептунаты(+6), плутонаты (+6) малостойки и разрушаются водой:

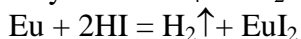
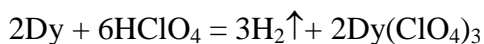


Отношение к кислотам и щелочам. С кислотами – сильными окислителями (HNO₃, H₂SO_{4(конц.)}, HClO₃) дополнительно образуются продукты восстановления кислот, например:



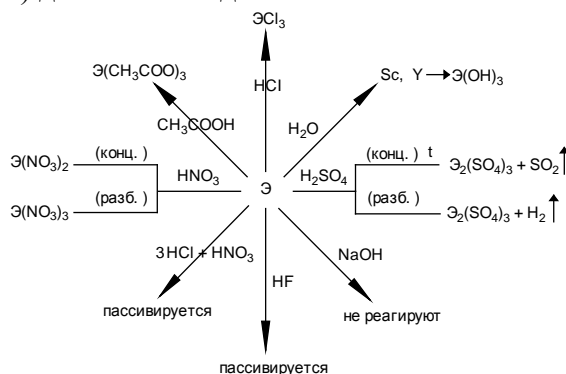
Концентрированная H₂SO₄ практически не действует на РЗ металлы, из-за малой растворимости Ln₂(SO₄)₃.

В растворах щелочей лантаноиды и актиноиды не растворяются, но активно взаимодействуют с кислотами:

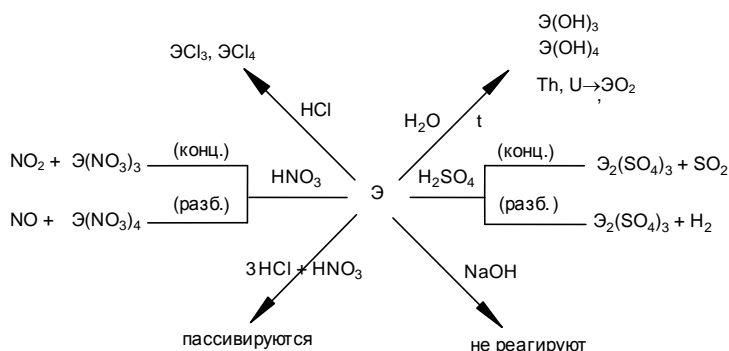


Взаимодействие с важнейшими реагентами лантаноидов (а) и актиноидов (б) можно представить схемами:

а) для лантаноидов схемой



б) для актиноидов схемой

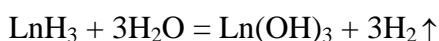


Сложность синтеза и неустойчивость актиноидов (период ихз полураспада уменьшается от тория к жалиотию с 10^{10} лет до нескольких минут) сводят описание их физико-химических свойств к наиболее используемым в технике элементам – торию, урану и плутонию.

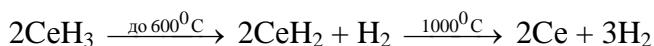
Соединения f-металлов

Степень окисления (+3) присуща всем f- элементам. Она является наиболее устойчивой для лантаноидов и большинства актиноидов. Эту степень окисления f- элементы имеют в оксидах, гидроксидах и многочисленных солях.

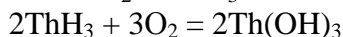
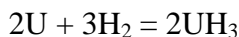
Гидриды. К особому свойству лантаноидов можно отнести их способность экзотермически поглощать водород. Лантан и церий гидрируются уже при комнатной температуре, остальные при нагревании. В результате образуются аморфные гидриды состава LnH_3 . Это солеподобные вещества, преимущественно с металлическим типом связи. LnH_3 стойки на воздухе, но в присутствии паров воды и кислот разлагаются:



Церий образует гидриды состава CeH_3 и CeH_2 :



Актиноиды (Th, U и др.) образуют гидриды переменного состава. Например, $\text{UH}_{(3-x)}$, $\text{PuH}_{(2-x)}$, это твердые металлоподобные соединения, разлагающиеся при высоких температурах и воспламеняющиеся на воздухе.



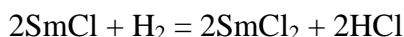
Гидриды проявляют восстановительные свойства.

Соли. Лантаноиды (+3) образуют растворимые в воде хлориды LnCl_3 , нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, сульфаты $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, малорастворимые фториды LnF_3 , карбонаты $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$, фосфаты LnPO_4 . Водные растворы солей являются аквакомплексами переменного состава, например, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{BrO}_3)_3$. Подобные аквакатионы $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ присутствуют и в водных растворах актиноидов (+3). В целом, f-элементы образуют большое количество комплексных соединений. Несмотря на сходство РЗЭ между собой, они имеют неодинаковую склонность к комплексообразованию. В большинстве случаев хуже других элементов этой группы образует комплексы лантан. Комплексы с неорганическими лигандами (Br^- , Cl^- , I^- , NO_3^-) менее прочны, чем координативные связи, образуемые Ln^{3+} с водой, спиртами, органическими кислотами. Это связано с тем, что неорганические лиганды имеют низкий заряд и слабо притягиваются центральным ионом. Координационные числа для ионов лантаноидов достигают величин 10–14 (для La – 8–9), что объясняется участием 4 f-орбиталей с образованием гибридных связей.

Сложность состава комплексных соединений актиноидов повышается с ростом степени окисления металла – $\text{K}_2[\text{UCl}_6]$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$.

Окислительно-восстановительные свойства соединений

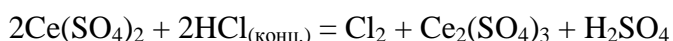
В настоящее время известно довольно большое число солей, содержащих ион Ln^{2+} . Наиболее устойчивы из них являются производные Eu (2+) и Sm (2+). Например:



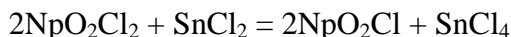
В растворе эти соединения проявляют восстановительные свойства ($E_{\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}}^0 = -0,33 \text{ В}$), которые усиливают у производных других лантаноидов (+2) ($E_{\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}}^0 = -2,9 \div -1,15 \text{ В}$):



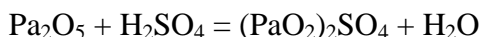
Немногочисленные соединения лантаноидов (+4) – K_2CeF_6 , $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ неустойчивы и обладают высокой окислительной активностью ($E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,61 \text{ В}$).



Подобная закономерность проявляется и у актиноидов. Соединения Th (+3), Pa (+3), U (+3), Np (+3) – сильные восстановители, соединения актиноидов в высоких степенях окисления (+5, +6, +7) (AmO_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2$) – сильные окислители. Например:



В отличие от подобных, соединений других *d*-металлов последние проявляют в большей степени основные свойства, например:



Применение

Наиболее широко лантаноиды используются в производстве сталей и сплавов. Введение в сталь десятых долей процента мишметалла позволяет очистить ее от примесей серы и газов, облегчает обработку, повышает текучесть. Нержавеющие хромоникелевые стали плохо прокатываются и обрабатываются. Добавление 0,03 % мишметалла резко увеличивает их пластичность и сводит потери металла при обработке к нулю.

Ценными свойствами обладают многие сплавы лантаноидов с черными и цветными металлами. Церий и железо образуют пиррофорные сплавы, мельчайшие частички которых самовоспламеняются на воздухе. Для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, оболочек искусственных спутников Земли используют жаропрочные сплавы магния с лантаноидами. Сплав Ce, Fe, и Mn применяют в производстве деталей поршневых двигателей, для изготовления хирургических инструментов.

Элементы Sm, Eu и Gd обладающие способностью захватывать нейтроны, служат замедлителями ядерных реакторов. Изотоп ^{170}Tm является источником излучения в атомных батарейках, имеющих размеры с обычную кнопку и продолжительность работы 5 лет. Изотоп ^{170}Tm становится конкурентом рентгеновских аппаратов и используется в гамма-дефектоскопии для обнаружения дефектов в металлических деталях.

Широко применяют лантаноиды в стекольной промышленности, Добавки CeO_2 к обычному стеклу придают ему устойчивую прозрачность, La и Lu – высокую электропроводность, Ag и Cu светочувствительность. Неодим в сочетании с ванадием используют для изготовления оптических стекол,

В химической промышленности из РЗЭ и тс соединений делают катализаторы,

Из актиноидов в настоящее время наибольшее применение нашли уран и плутоний, их ядра при захвате нейтрона способны делиться, причем становится возможным не только продолжение начавшегося деления, но и лавинообразное его нарастание. Деление ядер связано с огромным выделением энергии. Так при делении ^{235}U происходит выделение ~75 млн кДж энергии на 1г урана. Это позволило использовать уран и плутоний в качестве ядерного горючего в атомных энергетических установках.

Вопросы и упражнения

1. Укажите положение *f*-элементов в периодической системе.
2. Составьте электронные конфигурации для атомов: а) лантана, гадолиния и лютеция в нулевой степени окисления, б) церия и неодима в степени окисления (+3), в) церия в степени окисления (+4).
3. Перечислите лантаноиды, которые в соединениях проявляют: а) степень окисления (+2), б) степень окисления (+3), в) степень окисления (+4). Приведите пример соединений.
4. Охарактеризуйте окислительно - восстановительные свойства соединений лантаноидов в степенях окисления (+2) и (+4).
5. Укажите кислотно-основной характер гидроксидов в степенях окисления – (+2, +3, +4). Подтвердите это соответствующим уравнением.
6. Что такое "мишметалл" и как его получают?
7. Составьте уравнения следующих реакций и укажите свойства соединений церия в с.о. (+3) и (+4):

$$\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} =$$

$$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 =$$

$$\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{HCl}_{(\text{к})} = \text{CeCl}_3 + \dots$$

$$\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 = \text{O}_2\uparrow + \dots$$
8. Осуществите *прогноз*: можно ли извлекать уран в промышленной практике из руды растворами минеральных кислот или растворами соды?
9. Напишите уравнения реакции диспропорционирования иона плутония PuO_2^+ в водном растворе:

$$\text{PuO}_2^+ + \text{H}^+ = \text{PuO}_2^{2+} + \text{Pu}^{3+}$$
10. Объясните, почему в водном растворе ион актиноидов Э^{+5} и Э^{+6} не существуют и превращаются в ионы ЭO_2^+ и ЭO_2^{2+} ?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия металлов является заключительным разделом дисциплины «Химия». В данном учебном пособии изложены важнейшие свойства *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов. Такое деление элементов исходит из порядка заполнения электронами соответствующих подуровней. Каждая глава начинается с рассмотрения общих закономерностей для данного типа металлов: потенциала ионизации, восстановительной активности, изменения атомных и ионных радиусов, окислительно-восстановительной активности соединений этих металлов. Знание этих закономерностей вытекает из теоретических основ неорганической химии, их проявление рассматривается на подгруппах элементов и особенностях каждого элемента. Проявление этих закономерностей рассматривается на подгруппах элементов и в дальнейшем на особенностях каждого элемента, т.е. в изложении материала применяется методический подход от общего к частному и к единичному, что способствует систематизации знаний.

В главе 1 рассматривается химия щелочных и щелочно-земельных металлов с позиции их общих и отличительных свойств как между подгруппами элементов 1А и 2А, а также и внутри их.

Глава 2 посвящена химии *p*-металлов: подгруппам алюминия, германия и мышьяка, причем в изложении материала используется тот же подход. При изучении свойств элементов этих подгрупп рассмотрены металлические модификации некоторых неметаллов, таких как сурьма, мышьяк, германий.

Химии переходных металлов посвящена глава 3, в главе 4 представлена химия *f*-элементов (актиноидов и лантаноидов).

Для каждого семейства в определенной последовательности рассмотрены формы нахождения металлов в природе, способы их получения, физико-химические свойства простых веществ, химические свойства кислородсодержащих и бескислородных соединений.

Отношения металлов к кислотам, щелочам, к неметаллам рассмотрены с учетом их окислительно-восстановительных потенциалов. Приведены уравнения соответствующих химических реакций. С целью обобщения химических свойств металлов каждой подгруппы в конце параграфов представлены схемы взаимодействия металлов с различными реагентами. Они помогут студенту научиться составлять уравнения, определять с помощью схем продукты, производить расчеты.

В книге обобщено изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений металлов в зависимости от степени окисления элементов в подгруппе и по периодам.

Основные физические характеристики металлов (плотность, потенциал ионизации, электроотрицательность, температуры плавления и кипения, электродные потенциалы, константы нестойкости комплексных соединений, содержание в земной коре) сведены в таблицы, что позволяет использовать данное пособие на практических и лабораторных занятиях.

В конце каждой главы приводятся контрольные вопросы по рассмотренному материалу.

В конце пособия приводятся тестовые задания для проверки уровня усвоения учебного материала рассматриваемых тем. Задания расположены в порядке усложнения от репродуктивного, базового до творческого уровня.

Изучение материала данного пособия поможет сформировать будущему инженеру систему обобщенных взглядов на окружающий мир и его место в нем.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коржуков Н.Г. Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие для вузов./ Под науч. ред. В.И. Деляна. – М.: МИСИС: ИНФРА-М, 2004. 512с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 743с., ил.
3. Глинка Н.Л. Общая химия – М.: Интеграл-Пресс, 2002. 780с.
4. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2002. – 558 с.
5. Задачи и упражнения по химии: учебное пособие / Б.И. Адамсон и др. – М.: Высш. шк., 2003. – 255с.
6. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Москва, 1991. 432с.
<http://lib.mexmat.ru/books/14511>.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем

Элемент	Реакция	E° , В
Ac актиний	$\text{Ac}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ac}$	-2,6
Ag серебро	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
	$\text{AgCN} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,22
	$\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0,70
	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,371
	$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{SO}_3^{2-}$	0,364
Al алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31
As мышьяк	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0,61
	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
	$\text{AuO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,65
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
Au золото	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50
	$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1,42
	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50
	$\text{AuCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Au} + \text{Cl}^-$	1,17
	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,46
	$\text{H}_3\text{AuO}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1,50
	$\text{Au} + 2\text{CN}^- - e^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	-0,01
	$\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{AuCl}_4]^- + 3e^-$	1,00
Ba барий	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Be бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,85
	$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,82
	$\text{BeO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,91
Br бром	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,07
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,59
	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
Bi висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0,21
	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0,46
	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0,16
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,37
	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,80
Ir иридий	$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,94
	$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0,86
	$\text{IrCl}_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons \text{IrCl}_6^{3-}$	0,93
C углерод	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	-0,49
Cu	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52

медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,15
	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,47
	$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	0,57
	$\text{Cu}^{2+} + \text{CN}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCN}$	1,12
Со кобальт	$\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1,84
	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	0,33
Cd кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,03
Cl хлор	$\text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,66
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
Cr хром	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
	$\text{Cr}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	0,91
	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,47
F фтор	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87
Fe железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
	$\text{FeS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$	-0,97
Н перекись	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
	$2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
Hf гафний	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf}$	-1,70
Hg Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0,85
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,79
I йод	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54
La лантан	$\text{La}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2,52
Mo молибден	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154
Mn марганец	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
Nb ниобий	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1,10
N азот	$\text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	0,80

	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,010
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
	$2(\text{NH}_2\text{OH})\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-1,87
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,42
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{OH}^-$	0,10
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	-1,16
Sn олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Os осмий	$\text{Os}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os}$	0,85
	$\text{OsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
	$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85
	$\text{OsO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,72
	$\text{OsO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{OsO}_2$	0,1
	$\text{OsCl}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Os} + 6\text{Cl}^-$	0,71
	$\text{OsCl}_6^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OsCl}_6^{3-}$	0,45
O кислород	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,40
Pb свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,80
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
Pd палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0,98
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 6\text{Cl}^-$	0,92
	$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,30
	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,54
	$\text{PdCl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{Cl}^-$	0,83
	$\text{PdBr}_4^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	-0,6
	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{NH}_3$	0
Pt платина	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,20
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 6\text{Cl}^-$	0,76
	$\text{PtS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}$	-0,25
	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,59
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,71
	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 4\text{NH}_3$	0,25
Rh родий	$\text{RhCl}_3^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rh} + 3\text{Cl}^-$	0,50
	$[\text{RhCl}_6]^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0,44
Ru рутений	$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru}$	0,45
	$\text{RuO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,4
	$\text{RuO}_4 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,04
	$\text{RuCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 6\text{Cl}^-$	0,60
	$\text{RuCl}_6^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{RuCl}_6^{3-}$	1,20
	$\text{RuCl}_3^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 3\text{Cl}^-$	0,40
	$\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 4\text{OH}^-$	-0,25
Sc	$\text{Sc}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sc}$	-2,08
S	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172
Ti	$\text{Ti}^{+4} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	

титан	$\text{Ti}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10
V ванадий	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	- 1,18
	$\text{V}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	- 0,87
	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,20
	$\text{VO}^{2+} + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,31
	$\text{VO}_2^+ + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
	$\text{HVO}_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,92
W вольфрам	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,049
Y иттрий	$\text{Y}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Y}$	- 2,37
Zn цинк	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76

Таблица 2

Константы нестойкости комплексных соединений в водных растворах при 25 °С

Комплексный ион	$K_{\text{нест. общ}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест. общ}}$
Комплексы с аммиаком			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$7,1 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,3 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$
Цианидные комплексы			
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-41}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$		
Роданидные комплексы			
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Cu}(\text{CNS})_2]^-$	$7,83 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Au}(\text{CNS})_4]^-$	$3,0 \cdot 10^{-38}$
Нитритные комплексы			
$[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$	$10^{-20} \div 10^{-25}$	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Хлоридные комплексы			
$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{AuCl}_4]^-$	$5,10 \cdot 10^{-22}$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{RuCl}_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-30}$	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
$[\text{RuCl}_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CuCl}_2]^-$	$2 \cdot 10^5$	$[\text{PtI}_4]^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{CuI}_2]^-$	$7 \cdot 10^8$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,44 \cdot 10^{-20}$
Тиосульфатные, сульфитные комплексы			
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$	$2,19 \cdot 10^{-23}$
Гидроксокомплексы			
$[\text{Cu}(\text{OH})_2]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

Таблица 3

Произведения растворимости малорастворимых
в воде веществ при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

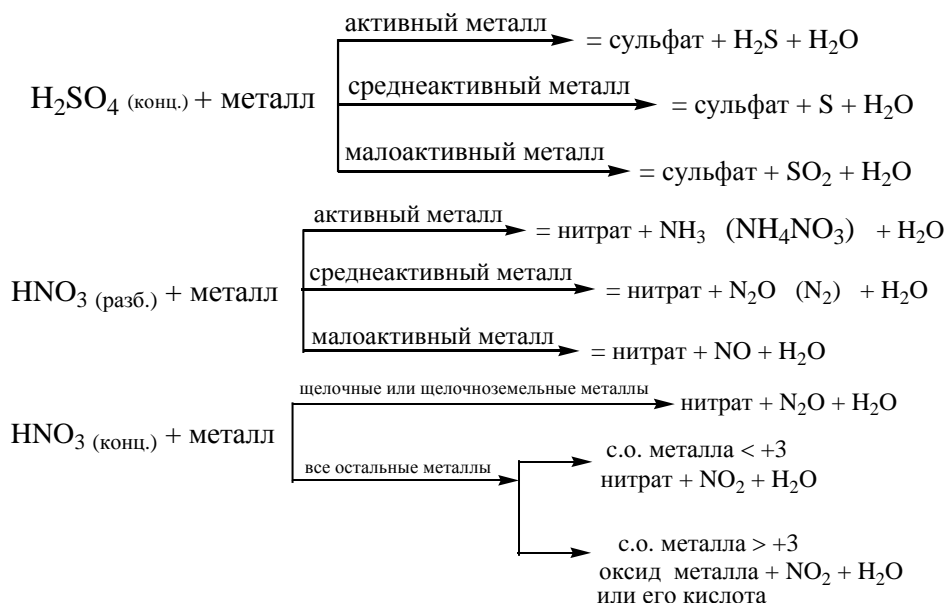
Вещест- во	ПР	Вещест- во	ПР	Вещест- во	ПР
BaCO ₃	8×10^{-9}	CoCO ₃	1×10^{-12}	Sc(OH) ₃	1×10^{-28}
BaSO ₄	1×10^{-10}	Fe(OH) ₂	$4,8 \times 10^{-16}$	SrSO ₄	$2,8 \times 10^{-7}$
BaCrO ₄	$2,3 \times 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	4×10^{-38}	TeCl	$1,5 \times 10^{-4}$
Be(OH) ₂	$2,7 \times 10^{-10}$	FeS	5×10^{-18}	PbCrO ₄	$2,8 \times 10^{-13}$
CaCO ₃	$4,8 \times 10^{-9}$	CdS	$7,9 \times 10^{-27}$	PbI ₂	$1,1 \times 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,6 \times 10^{-9}$	CuS	4×10^{-38}	PbBr ₂	$9,1 \times 10^{-6}$
CaCrO ₄	$7,1 \times 10^{-11}$	Cu(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-19}$	PbCl ₂	$1,7 \times 10^{-5}$
CaSO ₄	$6,1 \times 10^{-5}$	CuCO ₃	$2,5 \times 10^{-10}$	PbCO ₃	$1,5 \times 10^{-13}$
Co(OH) ₃	1×10^{-21}	LiCO ₃	$1,7 \times 10^{-3}$	PbSO ₄	$1,8 \times 10^{-8}$
Co(OH) ₂	2×10^{-16}	MgCrO ₄	$1,2 \times 10^{-3}$	PbS	$2,5 \times 10^{-27}$
Ag ₂ S	6×10^{-50}	MgCO ₃	4×10^{-5}	Zn(OH) ₂	1×10^{-17}
Ag ₂ O	$1,6 \times 10^{-8}$	Mg(OH) ₂	5×10^{-12}	α -ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$
AgCl	1×10^{-10}	Ni(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-14}$	α -CoS	$4,0 \times 10^{-21}$

Таблица 4

Таблица растворимости некоторых веществ в воде

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
F ⁻	р	р	р	р	м	н	н	р	р	р	м	м	м	р	н	м	н	н	н	р
Cl ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	—	р
Br ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	—	р
I ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	н	р	н	—	м
OH ⁻	р	р	р	р	р	м	м	н	н	н	н	н	н	—	—	—	н	н	н	н
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—
S ²⁻	р	р	р	р	р	р	р	—	—	—	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SO ₃ ²⁻	—	—	р	р	н	н	н	—	—	—	н	н	н	н	н	н	н	н	н	—
SO ₄ ²⁻	р	р	р	р	н	м	р	р	р	р	р	р	р	м	м	р	р	н	р	р
PO ₄ ³⁻	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SiO ₃ ²⁻	н	—	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	—	—	н	н	—	н
CO ₃ ²⁻	—	р	р	р	н	н	н	—	—	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	—
HCOO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р
CH ₃ COO ⁻	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р

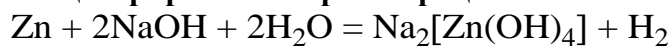
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. СХЕМЫ. ОТНОШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ К КИСЛОТАМ



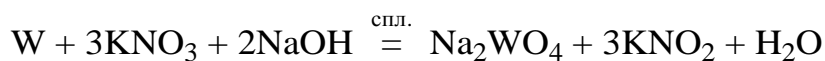
Смеси кислот: царская водка



Концентрированный раствор щелочи



Расплав щелочи:



Фундаментальные химические постоянные

Молярная газовая постоянная	$R=8,3144 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
Молярный объем идеального газа	$V_0=22,414\cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$
Постоянная Планка	$h=6,626\cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Постоянная Авогадро	$N_A=6,022\cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F=96484,56 \text{ Кл/моль}$

Переводные множители

1 кал	= 4,184 Дж
1 эВ	= $1,6022\cdot 10^{-19}$ Дж = 96486 Дж/моль
1 кВт·ч	= $3,6\cdot 10^6$ Дж = $3,6\cdot 10^3$ кДж
1 атм	= 760 мм рт. ст. = 101325 Па = 101,325 кПа
1 мм рт. ст.	= 133,322 Па
1 Д (Дебай)	= $3,33\cdot 10^{-3}$ Кл·м
$\ln N$	= 2,303 lg N
1 м ³	= 10 ³ л = 10 ⁶ мл
273,16 К	= 0°C
1 час	= 60 мин = 3600 с



ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Доменный процесс. Схема химических реакций, протекающих в различных частях доменной печи, представлена на рис. 3.3.

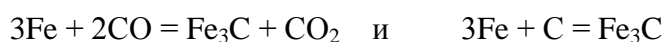
В общем, в процессе выплавки чугуна происходит восстановление оксида железа (III) до железа, согласно представленной схемы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

В доменной печи *шихта*, состоящая из чередующихся слоев руды, кокса и флюсов поступает в верхнее отверстие. Источником теплоты служит кокс, из которого образуется оксид углерода (II), играющий роль восстановителя.

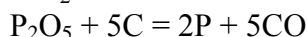
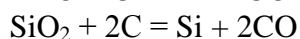
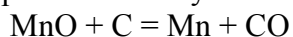
Для превращения пустой породы (глина (Al_2O_3), кремнезем (SiO_2)), находящейся в руде в легкоплавкие соединения – *шлаки* добавляют флюсы, в качестве которых применяется известняк CaCO_3 , который при высокой температуре разлагается до CaO и взаимодействует с пустой породой, образуя смесь силикатов и алюминатов кальция.

В нижней части домны, поступает воздух, предварительно нагретый до $600\ldots 800^\circ\text{C}$ и происходит интенсивное сгорание кокса, в соответствии с уравнениями реакции: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

Свободное железо, выделяющееся из руды постепенно опускается вниз и при температуре около 1200°C плавится, растворяя уголь и, тем самым, образует карбид железа, или *цементит*, Fe_3C , который также растворяется в расплавленном металле:



Таким образом происходит насыщение железа углеродом и образование чугуна. Кроме того, находящиеся в руде соединения марганца, кремния и фосфора восстанавливаются раскаленным углем:



Однако, часть марганца, кремния и серы (из золы) уходит в шлак, остальная же часть этих элементов и почти весь фосфор растворяются в расплавленном чугуне.

Расплавленный чугун и шлак стекают в нижнюю часть домны. Состав: $\text{Fe} \approx 95\%$; $\text{C} \approx 4,5\%$; $\text{Si} \approx 3\%$; $\text{Mn} \approx 2,5\%$; *вредных примесей*: S до $0,08\%$; P до $2,5\%$;

Шлак как более легкий собирается над чугуном, предохраняя его тем самым от окисления поступающим в домну кислородом.

Чугун и шлак выпускают из доменной печи отдельно через расположенные на разных уровнях отверстия.

Различают следующие виды чугуна.

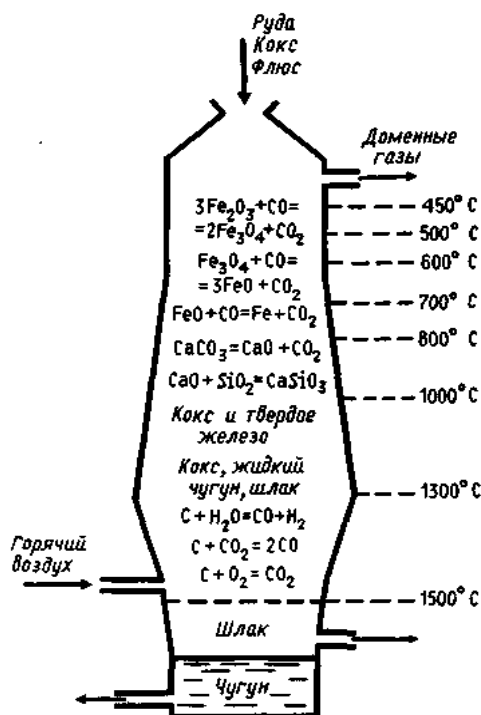


Рис. 3.3. Схема доменного процесса

около 1200°C плавится, растворяя уголь и, тем самым, образует карбид железа, или *цементит*, Fe_3C , который также растворяется в расплавленном металле:

Литейный. Его применяют для отливки машинных станин, плит и т. д. Он содержит углерод в виде графита и на изломе имеет серый цвет. С этим связано его название *серый чугун*.

Передельный. Этот чугун идет для дальнейшей переработки в сталь. Углерод находится в нем в виде цементита Fe_3C . Передельный чугун светлее серого и потому называется *белым чугуном*.

Специальный. Этот чугун используют в производстве высококачественной стали.

Получаемый в доменной печи шлак находит применение в производстве цемента и других строительных материалов.

Сплавы Fe с углеродом называются **стальями**.

Производство стали. В процессе переработки чугуна в сталь из чугуна удаляется избыток углерода, серы, фосфора, кремния, марганца и других элементов. Это осуществляется *тремя способами*: кислородно-конвертерным, мартеновским и электрометаллургическим.

При переработке чугунов *кислородно-конвертерным способом* в конвертер заливают жидкий чугун и продувают кислород под давлением $(4...5) \cdot 10^5$ Па, при этом основная масса примесей окисляется. Летучие оксиды (CO , CO_2 и SO_2) уносятся газовым потоком, а оксиды металлов и фосфора переходят в шлак. Конвертерный способ отличается высокой производительностью, но этим способом можно получить только сравнительно низкосортную сталь, так как кратковременность процесса не позволяет регулировать состав стали во время плавки. Длительность цикла составляет 30 мин. Выход ≈ 300 т стали. Более дешевый способ.

В *мартеновском способе* используют твердые окислители - оксиды железа, содержащиеся в руде, окалине и скрапе (металлоломе). Мартеновский процесс проводят в специальных печах, которые нагреваются пламенем, получаемым при сжигании горючих газов над поверхностью нагреваемой массы.

В мартеновскую печь загружают чугун, руду и скрап в таком соотношении, чтобы кислорода оксидов железа было достаточно для окисления определенного количества примесей. Флюсы подбирают так, чтобы шлак был кислым или основным - в зависимости от характера выводимых примесей. В течение плавки периодически берут пробы расплавленной стали, определяют ее состав и вносят необходимые компоненты в виде *ферросплавов* (сплавов железа с различными металлами и неметаллами, такими, как никель, марганец, титан, молибден, вольфрам, хром, кремний и др.). Плавка протекает 10 час. (200-500т). Сталь более высокого качества.

Специальные стали выплавляют в *электрометаллургических* печах, отличающихся от пламенных тем, что источником тепла в них является электрический ток, что позволяет достичь более высокой температуры, поэтому в них выплавляют тугоплавкие стали.

Все стали классифицируются по химическому составу и назначению. По химическому составу стали делятся на *углеродистые* и *специальные*, содержащие кроме углерода, серы, фосфора, марганца и кремния, имеющихся в углеродистых сталях, *легирующие элементы* - никель, хром, ванадий, вольфрам, молибден. Они улучшают свойства стали. Так, хром повышает ее твердость, прочность и устойчивость к действию кислот; никель - механическую прочность и вязкость; вольфрам - твердость; ванадий - вязкость и упругость; титан - термостойкость; молибден, улучшает механические свойства.

По назначению стали делятся на *инструментальные*, *строительные*, или *конструкционные*, применяемые для изготовления машин и аппаратов, и стали *специального назначения*.

Качество стальных изделий можно улучшить термической обработкой, цементацией, азотированием, алитированием и нанесением других антикоррозионных покрытий.

При *термической обработке* стали используют ее свойство изменять структуру с изменением температуры. Если нагретую сталь охлаждать постепенно, то ее кристаллическая структура резко меняется. При низкой температуре сталь отличается низкой твердо-

стью и прочностью. Если же нагретую до высокой температуры сталь охладить резко, то сохранится структура, характерная для высокой температуры. Этот процесс называется *термической закалкой*. Сталь, подвергнутая такой обработке, очень твердая и прочная. Для каждого сорта стали существуют свои условия термической закалки: скорость и температура нагрева, скорость охлаждения. Если сталь, прошедшую термическую закалку, снова нагреть до высокой температуры и медленно охладить, то она теряет приобретенные вследствие закалки механические свойства, становится мягкой. Такой процесс называется *отпуском стали*.

Цементация — процесс получения на поверхности изделия карбида железа, отличающегося высокой твердостью. Такое изделие имеет в середине мягкое железо, а на поверхности — очень твердый карбид. Процесс цементации осуществляют длительным нагреванием изделия в атмосфере монооксида углерода или в ящиках, наполненных древесными опилками.

Азотирование — процесс, аналогичный цементации: изделие подвергают длительному нагреванию в атмосфере аммиака.

Алитирование — процесс покрытия поверхности изделия алюминием.

Большая дороговизна коксующих углей заставляет искать другие способы получения Fe. Так, прямое восстановление руд смесью CO и H₂, получаемых конверсией природного газа или углей. Образуется губчатое железо, переплавкой которого в электропечах, минуя стадию получения чугуна, получают сталь.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

ТЕСТ – КОНТРОЛЬ

по теме «Химия s- и p-металлов»

Вариант 1

- 1) Определите элементы, электронная конфигурация валентного слоя, которого описывается формулой ns^2np^1 :
 - 1) Sc, Y, La
 - 2) Ge, Sn, Pb
 - 3) Ga, In, Tl
 - 4) Ti, Zr, Hf
- 2) Укажите возможный способ получения щелочных металлов:
 - 1) электролиз расплавов хлоридов
 - 2) электролиз растворов хлоридов
 - 3) электролиз расплавов гидроксидов
 - 4) электролиз растворов гидроксидов
- 3) При сгорании металлического калия в кислороде образуется ...
 - 1) K_2O
 - 2) K_2O_2
 - 3) KO_2
 - 4) KOH
- 4) Существование солей $Pb(NO_3)_2$ и K_2PbO_2 свидетельствует об _____ свойствах гидроксида $Pb(OH)_2$. Большая гидролизуемость K_2PbO_2 – о преобладании _____ свойств.
 - 1) кислотных
 - 2) основных
 - 3) окислительных
 - 4) восстановительных
- 5) В ряду $Li - NaH - KH - RbH - CsH$ термическая устойчивость гидридов щелочных металлов _____.
 - 1) уменьшается
 - 2) возрастает
 - 3) изменяется монотонно
- 6) Назовите соль, образующуюся в системе:
 $Sb_2S_5 + Na_2S = ..$ Напишите соответствующее уравнение реакции.
 - 1) тиостаннат натрия
 - 2) тиоантимонат натрия
 - 3) тиоантимонит натрия
 - 4) тиостаннит натрия
- 7) Уравнение: $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2 \uparrow$ отражает _____.
 - 1) окислительно-восстановительную двойственность
 - 2) окислительные свойства
 - 3) восстановительные свойства
- 8) Укажите соединение, проявляющее только окислительные свойства:
 - 1) Bi
 - 2) Bi_2O_3
 - 3) $KBiO_3$
 - 4) Bi_2S_3
- 9) Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул окислителя, участвующих в ОВР:
 $PbO_2 + CrCl_3 + KOH = K_2CrO_4 + K_2[Pb(OH)_4] + KCl + H_2O$
 - 1) 2
 - 2) 3
 - 3) 6
 - 4) 16
- 10) Закончите уравнение реакций:
 $CaH_2 + KMnO_4 + H_2O = MnO_2 \downarrow + ...$
 $BiCl_3 + H_2O =$

Вариант 2

1. Атомы элементов IIА группы имеют по сравнению с атомами элементов IA группы _____ радиусы, _____ энергии ионизации, следовательно, менее выраженные металлические свойства.
2. Укажите p-металлы, выделяемые в группу редких и рассеянных элементов:
 - 1) Ga, In, Tl
 - 2) Al, Sn, Pb
 - 3) Sb, Bi, Al
 - 4) Ca, Cs, Be
3. При гидролизе нитрида натрия образуются _____ и _____. Напишите соответствующее уравнение реакции.



- Существование в растворах ионов Be^{2+} , $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ свидетельствует о _____ свойствах бериллия.
- Соединение, образующееся при растворении сульфида олова (IV) в сульфиде натрия ...
1) Na_2SnS_2 2) Na_2S_2 3) Na_4Sn 4) Na_2SnS_3
- Окислительные свойства в ряду соединений $\text{As}^{+5} - \text{Sb}^{+5} - \text{Bi}^{+5}$ _____.
- Уравнение: $\text{TiCl}_3 + 2\text{KI} = \text{TiCl} + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$ отражает _____ TiCl_3 .
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
- Восстановительными свойствами обладает соединение
1) CaO 2) CaO_2 3) CaH_2 4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул восстановителя, участвующих в процессе:
 $\text{Na}_3\text{N} + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\uparrow + \text{NaOH}$
1) 2 2) 3 3) 6 4) 12
- Закончите уравнения реакций:
 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HI} =$
 $\text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Вариант 3

- p*-металлы проявляют переменную степень окисления, причем в четных группах она
- Олово из минерала касситерита можно получить:
1) электролизом раствора
2) карботермией
3) гидрометаллургическим способом
4) термическим разложением
- Водород выделяется при обработке водой соединения:
1) Li_2O_2 2) Li_3N 3) Li_4C 4) LiH
Подтвердите ответ соответствующим уравнением реакции.
- В избытке щелочи BeSO_4 образуется соединение
1) $\text{Be}(\text{OH})_2$ 3) Na_2SO_4
2) $(\text{BeOH})_2\text{SO}_4$ 4) Na_2BeO_2
- В моносulfиде аммония растворим
1) SnS 2) Sb_2S_3 3) PbS 4) Bi_2S_3
- Восстановительные свойства в ряду $\text{GeH}_4 - \text{SnH}_4 - \text{PbH}_4$ _____.
1) усиливаются 2) ослабевают
- Уравнение реакции: $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{NaBiO}_3 + 16\text{HNO}_3 = 5\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{HMnO}_4 + 5\text{NaNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ подтверждает _____ висмутата натрия
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
- Соединение, проявляющее окислительно - восстановительную двойственность:
1) BaO_2 2) BaH_2 3) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 4) BaCl_2
- Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул окислителя, участвующих в процессе:
 $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
1) 2 2) 1 3) 10 4) 5
- Закончите уравнения реакций:
 $\text{Sn} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} =$
 $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Вариант 4

- Укажите *p*-металлы, имеющие электронную конфигурацию валентного слоя – ns^2np^3 ...
 1) V, Nb, Ta 2) Ge, Sn, Pb
 3) Sb, Bi 4) Cl, Br, I
- Определите продукты на инертных электродах при электролизе расплава NaOH
 1) H_2 , Na, O_2 2) H_2 , O_2 , H_2O 3) Na, O_2 , H_2O
 Напишите уравнения электродных процессов.
- Малоактивные *p*-металлы (Ge, Sb, Bi) могут взаимодействовать с кислотами-неокислителями в присутствии
 1) O_2 2) H_2 3) SO_2 4) H_2O
- Гидролиз сильные протекает в водном растворе соли
 1) $BiCl_3$ 2) $SbCl_3$ 3) $AsCl_3$
- При действии раствора сульфида аммония на SnS_2 образуется соединение, формула которого ...
 1) $(NH_4)_2SnS_3$ 3) $(NH_4)_2S_2$
 2) $(NH_4)_2SnS_2$ 4) SnS
- Восстановительные свойства в ряду соединений $As^{+3}-Sb^{+3}-Bi^{+3}$ _____.
 1) усиливаются 2) ослабевают
- Продуктом восстановления конц. H_2SO_4 металлическим натрием является газ ...
 1) H_2S 2) SO_2 3) H_2 4) SO
- Соединение, склонное к диспропорционированию ...
 1) NaH 3) BaO_2
 2) AlH_3 4) BaO
- Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул окислителя, участвующих в процессе:
 $Na_2O_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + H_2O$
 1) 1 2) 2 3) 3 4) 4
- Закончите уравнения реакций:
 $BiCl_3 + Cl_2 + KOH =$
 $GaCl_3 + H_2O =$

Вариант 5

- Электронная конфигурация внешнего валентного слоя иона Cs^+ ...
 1) $...5s^2 5p^6 6s^1$ 3) $...5s^2 6s^0$
 2) $...5s^2 5p^6 6s^2$ 4) $...5s^2 5p^6 6s^0$
- Укажите возможный способ получения свинца из сульфидного минерала – *галенита* ...
 1) электролиз растворов
 2) гидрометаллургический способ
 3) карботермия
 4) карботермия с предварительным обжигом
- При обработке водой гидрида кальция выделяется газ
 1) H_2 2) H_2S 3) NH_3 4) O_2
 Напишите соответствующее уравнение реакции.
- Формула соли – плюмбата свинца (II), отражающая состав смежного оксида Pb_3O_4 имеет вид _____.
- С выделением водорода магний взаимодействует с ...
 1) $H_2SO_{4(конц.)}$ 2) KOH
 3) $H_2SO_{4(разб.)}$ 4) $HNO_{3(разб.)}$
- Окислительные свойства в ряду соединений $Ga^{3+}-In^{3+}-Tl^{3+}$ _____.
 1) возрастают 2) уменьшаются
- Уравнение реакции: $2NaH + CO_2 = C + 2NaOH$ подтверждает _____ гидроксида натрия.
 1) окислительные свойства

- 2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
8. Среди перечисленных соединений укажите соединение, проявляющее только окислительные свойства:
1) PbO_2 2) Pb 3) PbH_4 4) Pb(OH)_2
9. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул восстановителя, участвующих в процессе: $\text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{AlCl}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
1) 14 2) 1 3) 2 4) 7
10. Закончите уравнения реакций:
 $\text{Ge} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} =$
 $\text{Al(NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Вариант 6

1. Устойчивость отрицательной степени окисления в группах *p*-металлов сверху вниз _____.
2. Продукты, которые образуются на инертных электродах при электролизе раствора CaCl_2 ...
1) $\text{Ca}, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
2) $\text{H}_2, \text{Ca(OH)}_2, \text{Cl}_2$
3) $\text{Ca}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$
3. Соединение, при обработке которого водой выделяется газ метан ...
1) Na_2CO_3 2) Na_2C_2 3) NaHCO_3 4) Na_4C
Напишите соответствующее уравнение реакции.
4. При действии избытка раствора KOH на бериллий образуется вещество ...
1) Be(OH)_2 2) BeO 3) $\text{K}_2[\text{Be(OH)}_4]$
5. Схемы, соответствующие образованию тиосоли сурьмяной кислоты:
1) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} =$ 3) $\text{Sb}_2\text{S}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{S} =$
2) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 =$ 4) $\text{Sb}_2\text{S}_5 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 =$
6. Соединение таллия, обладающее более сильными окислительными свойствами ...
1) TlCl 2) TlCl_3 3) Tl
7. Уравнение реакции: $2\text{KO}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{O}_2\uparrow + 2\text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ подтверждает _____ озонида калия.
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
8. Соединение, проявляющее только восстановительные свойства ...
1) SnH_4 2) SnO_2 3) SnCl_2 4) Sn(OH)_2
9. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул восстановителя, участвующих в процессе:
 $\text{SrO}_2 + \text{HgCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{SrCl}_2$
1) 1 2) 2 3) 0 4) 3
10. Закончите уравнения реакций:
 $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O} =$
 $\text{Ge} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 =$

Вариант 7

1. Для атома таллия наиболее характерна степень окисления ...
1) +3 2) -3 3) +1 4) +5
2. Определите продукты, получаемые на инертных электродах при электролизе раствора $\text{Pb(NO}_3)_2$...
1) $\text{H}_2, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 3) $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{HNO}_3$
2) $\text{Pb}, \text{O}_2, \text{HNO}_3$ 4) $\text{Pb}, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}$
Подтвердите ответ уравнениями электродных процессов.
3. Укажите возможные способы получения пероксида бария:
1) $\text{Ba} + \text{O}_2 =$ 3) $\text{BaCO}_3 \xrightarrow{t}$

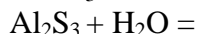


- 2) $\text{BaO} + \text{O}_2 =$ 4) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 =$
4. Формула соли – тимоантнат натрия ...
1) Na_2SnS_3 2) Na_3SbS_3 3) NaSbS_3 4) NaSbS_2
5. Большая степень гидролиза наблюдается для соли ...
1) TlNO_3 2) $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$
6. Окислительные свойства соединений в ряду $\text{As}^{+5}-\text{Sb}^{+5}-\text{Bi}^{+5}$ _____.
1) усиливаются 2) ослабевают
7. Уравнение реакции:
 $2\text{Na}_3\text{N} + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\uparrow + 2\text{MnO}_2\downarrow + 6\text{NaOH} + 2\text{KOH}$ подтверждает _____ нитрида натрия
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
8. Укажите соединение, способное к диспропорционированию ...
1) SrO_2 2) SrH_2 3) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 4) SrO
9. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул восстановителя, участвующих в процессе:
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaBiO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
1) 2 2) 10 3) 3 4) 1
10. Закончите уравнения реакций:
 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{PbS} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} =$

Вариант 8

1. С ростом порядкового номера атомов щелочных металлов их потенциалы ионизации _____.
_____.
2. Перечислите продукты, получаемые на инертных электродах при электролизе раствора TlNO_3 ...
1) H_2 , TlOH , O_2 , HNO_3
2) Tl , NO_2 , H_2O
3) H_2 , TlOH , NO_2
3. В основе получения магния в технике лежит метод ...
1) электролиз водного раствора соли;
2) алюмотермия;
3) электролиз расплава соли;
4) карботермия.
4. Основные свойства в ряду высших оксидов $\text{GeO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{PbO}_2$ _____.
1) усиливаются 2) ослабевают
5. При действии раствора HCl на тимоантнат натрия выпадет в осадок, формула которого
1) Na_2SnO_3 2) SnS_2 3) SnS 4) Na_2S
Подтвердите ответ соответствующим уравнением.
6. Восстановительные свойства металлов в ряду $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ _____.
1) усиливаются 2) ослабевают
11. Уравнение реакции $2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\uparrow$ подтверждает _____ алюминия
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
7. Соединение кальция, способное к диспропорционированию ...
1) CaO 2) Ca_3N_2 3) CaH_2 4) CaO_2
8. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул окислителя, участвующих в процессе:
 $\text{BaO}_2 + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag} + \text{O}_2\uparrow + \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
1) 1 2) 2 3) 3 4) 4

9. Закончите уравнения реакций:



Вариант 9

- Об усилении металлических свойств *p*-металлов в подгруппе сверху вниз свидетельствует уменьшение величины, формула которой ...
1) ΔG 2) $J_{\text{ион.}}$ 3) ΔH 4) ΔS
- В основе получения металлической сурьмы из сульфидного минерала – сурьминог блеска лежит метод ...
1) электролиз расплава соли
2) карботермия с предварительным обжигом
3) электролиз водного раствора соли
4) карботермия
- Ионное уравнение: $\text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Me}^{2+}(\text{OH})_4]^{2-}$ справедливо для гидроксида
1) Ba 2) Bi 3) Be 4) Sb
- Кислота, в которой металлическая сурьма образует H_3SbO_4 ...
1) HCl 3) $\text{HNO}_3(\text{разб.})$
2) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$ 4) $\text{HNO}_3(\text{конц.})$

Подтвердите ответ соответствующим уравнением.

- Обоснуйте достоверность утверждения: В дисульфиде натрия осадок Bi_2S_3 растворяется.
- Восстановительные свойства в ряду соединений $\text{Ge}^{2+} - \text{Sn}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ _____.
1) усиливаются 2) ослабевают
- Уравнение реакции: $3\text{SnCl}_2 + 2\text{BiCl}_3 + 18\text{NaOH} = 2\text{Bi}\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 12\text{NaCl} + 9\text{H}_2\text{O}$ показывает _____ хлорида висмута
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
- Соединение, проявляющее только окислительные свойства ...
1) KBiO_3 2) Bi 3) Bi_2O_3 4) Mg_3Bi_2
- Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул окислителя, участвующих в реакции:
 $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{HCl}_{\text{конц}} = \text{Cl}_2\uparrow + \text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
1) 4 2) 1 3) 10 4) 2
- Закончите уравнения реакций:
 $\text{BaH}_2 + \text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 $\text{TiNO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Вариант 10

- В подгруппах *p*-металлов с ростом порядкового номера устойчивость высшей степени окисления _____.
- Перечислите продукты, получаемые на инертных электродах при электролизе раствора NaI.
1) Na, H_2O , I_2 2) H_2 , NaOH, I_2 3) Na, O_2 , HI
Напишите уравнения электродных процессов.
- Укажите *p*-металл, для которого справедлива схема:
 $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH} + \text{H}_2\uparrow$
1) Ga 2) K 3) Tl 4) Sn
- Растворение в HCl малоактивного германия возможно в присутствии соединения _____.
1) H_2 2) H_2S 3) H_2O 4) Cl_2
- Обоснуйте достоверность утверждения: К образованию осадка сурьмяной кислоты приводит гидролиз SbCl_3 , но не SbCl_5 .
- Восстановительные свойства металлов в ряду Ge – Sn – Pb _____.



- 1) усиливаются 2) ослабевают
7. Уравнение реакции: $4\text{KO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{O}_2\uparrow + 4\text{KOH}$ показывает _____ надпероксида KO_2
- 1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
8. Соединение, которое проявляет окислительные свойства
- 1) K_3N 2) K_2S 3) KH 4) KO_3
9. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул восстановителя, участвующих в реакции:
- $$\text{TiCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{TiCl}_3 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$
- 1) 1 2) 3 3) 14 4) 2
10. Закончите уравнения реакций:
- $$\text{KH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$$
- $$\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} =$$

Вариант 11

1. Атомы *p*-металлов Ge, Sn и Pb могут проявлять окислительные свойства при переходе в степень окисления ____.
- 1) +4 2) -4 3) +2 4) -3
2. При получении Al электролизом в расплав смеси ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$) добавляют соли AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 для _____электропроводности и _____температуры плавления.
3. Укажите щелочноземельный металл, который в растворах щелочей образует гидроксо-комплекс ...
- 1) Ca 2) Ba 3) Be 4) Mg
4. Кислота, при взаимодействии с которой олово образуется оловянную кислоту ____.
- 1) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ 3) $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$
2) $\text{HNO}_{3(\text{разб.})}$ 4) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$
- Напишите уравнение соответствующей реакции.
5. Обоснуйте достоверность утверждения: Сульфид галлия (III) в водном растворе получить нельзя, так как при растворении его в воде образуются вещества осадок и газ.
6. В ряду соединений $\text{Ga}^{3+} - \text{In}^{3+} - \text{Tl}^{3+}$ окислительные свойства _____.
- 1) усиливаются 2) ослабевают
7. Уравнение реакции: $2\text{RbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{RbOH}$ показывает _____ над-пероксида RbO_2 .
- 1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
8. Среди перечисленных соединений укажите восстановитель ...
- 1) Ca_3N_2 2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3) CaO 4) Ca
9. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул окислителя, участвующих в реакции: $\text{Sn} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{NO}\uparrow + \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + \text{H}_2\text{O}$
- 1) 3 2) 4 3) 18 4) 8
10. Закончите уравнения реакций:
- $$\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} =$$
- $$\text{AsCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$$

Вариант 12

1. При переходе от 3A к 5A группе высшая степень окисления *p*-металлов становится _____устойчивой.
2. Вещество, применяемое для металлотермического восстановления Rb из RbCl ...
- 1) H_2O 2) Ca 3) O_2 4) Cl_2
3. Вещество, в котором растворяется BeO ...
- 1) H_2O 2) HCl 3) BeCl_2 4) NaOH
- Напишите уравнения соответствующих реакций.



4. Меньшее значение pH имеет раство соли_____ при одинаковой молярной концентрации
1) SnCl_2 2) SnCl_4
5. Схема, отражающая образование соли метасурьмянистой кислоты:
1) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} =$ 2) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{NaOH} =$
3) $\text{Sb}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} =$ 4) $\text{Sb}_2\text{S}_5 + \text{NaOH} =$
6. Восстановительная активность в ряду соединений As–Sb–Bi_____.
1) усиливается 2) ослабевает
7. Уравнение реакции: $\text{CaH}_2 + 2\text{CaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ отражает _____ пероксида кальция
1) окислительные свойства
2) восстановительные свойства
3) окислительно-восстановительную двойственность
8. Укажите среди перечисленных соединений окислитель
1) Sb 2) SbCl_3 3) SbH_3 4) Sb_2O_5
9. Расставьте коэффициенты и укажите количество молекул восстановителя, участвующих в процессе:
 $\text{KI} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{PbSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
1) 1 2) 2 3) 4 4) 6
10. Закончите уравнения реакций:
 $\text{Bi} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} =$
 $\text{TlNO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

ПОДГРУППА ЦИНКА И МЕДИ

Вариант 1

1. В наиболее устойчивых соединениях атомы элементов подгруппы цинка находятся в степени окисления ...
1) –2 2) +1 3) +2 4) +3
2. Из природных минералов меди наибольшее значение имеют:
1) CuFeS_2 2) CuS 3) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 4) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
3. Элементы, гидроксиды которых неустойчивы:
1) Zn 2) Cu 3) Ag 4) Hg
4. Установите соответствие между веществом и продуктом(-ами), образующимся(-ися) на катоде при электролизе его водного раствора:

ВЕЩЕСТВО	ПРОДУКТЫ НА КАТОДЕ
А) ZnSO_4	1) металл, H_2
Б) CuSO_4	2) металл
	3) гидроксид
	4) O_2

Ответ: А– ..., Б –

5. Нормальность (г-экв/л) 10%-ного раствора сульфата кадмия, плотностью 1,04 г/см³ равна_____.
6. *Оцените достоверность приведенного утверждения:* при действии щелочей на растворы солей меди (II) выпадает студенистый осадок гидроксида, который уже при слабом нагревании разлагается с образованием черного оксида меди (I).
7. *Предложите способы* селективного выделения меди и серебра из шлама, полученного при электролизе черновой меди.

Вариант 2

1. Укажите электронную конфигурацию валентного слоя атома ртути в степени окисления +1 ...
1) $\dots 5d^{10}6s^2$ 2) $\dots 5d^8 4p^2$ 3) $\dots 5d^9 6s^0$ 4) $\dots 5d^{10}6s^1$
2. В природе цинк находится в виде соединений:
1) ZnS 2) ZnCO_3 3) Zn 4) $\text{Zn}(\text{OH})_2$



3. Гидроксид кадмия (II) не взаимодействует с раствором ...
 1) NaOH 2) HNO₃ 3) H₂SO₄ 4) NH₄OH
4. Установите соответствие между веществом и продуктом(-ами), образующимся(-ися) на инертном аноде при электролизе его водного раствора:
- | ФОРМУЛА СОЛИ | ПРОДУКТЫ НА АНОДЕ |
|----------------------|--------------------|
| А) AgNO ₃ | 1) O ₂ |
| Б) CuCl ₂ | 2) Cl ₂ |
| | 3) NO ₂ |
| | 4) H ₂ |
- ОТВЕТ: А– ..., Б –
5. Если при растворении 4,5 г смеси алюминия с медью в избытке соляной кислоты выделилось 2,8 л газа (н.у.), то содержание меди (%) в исходной смеси составило ____.
6. *Оцените причину ошибочного суждения:* из отходов гидроксид меди (II) можно извлечь раствором аммиака или щелочи, так как медь относится к малоактивным металлам.
7. *Предложите способы* селективного выделения цинка и кадмия из сульфатного раствора.

Вариант 3

1. Формула минерала аргентита – это ...
 1) Ag 2) AgOH 3) Ag₂S 4) Na[Ag(CN)₂]
2. Существенное различие между элементами главной и побочной подгруппы II группы обусловлены, наличием:
- 1) на внешнем электронном уровне 2s-электронов
 - 2) на внешнем электронном уровне 10 d-электронов
 - 3) количеством электронов на предвнешнем электронном уровне
 - 4) количеством орбиталей на предвнешнем электронном уровне
3. Тип гибридизации и геометрическая форма молекул комплекса, полученного при растворении гидроксида цинка в водном растворе аммиака ____, ____.
4. Установите соответствие между веществом и продуктом(-ами), образующимся(-ися) на катоде при электролизе его водного раствора:
- | ФОРМУЛА СОЛИ | ПРОДУКТЫ НА КАТОДЕ |
|--------------------------------------|---------------------------|
| А) AgNO ₃ | 1) металл, H ₂ |
| Б) Cd(NO ₃) ₂ | 2) металл |
| | 3) гидроксид |
- Ответ: А– ..., Б –
5. Масса осадка (г), образующегося при взаимодействии 65 г нитрата ртути (II) с водным раствором едкого натра равна ____.
6. *Оцените достоверность приведенного суждения:* при разбавлении водой щелочных растворов купраты разлагаются, так как они неустойчивы в водных растворах.
7. *Предложите способ* селективного выделения металлов из цинкового сплава, содержащего медь.

Вариант 4

1. Электронная конфигурация валентного слоя атома цинка в степени окисления +2 ...
 1) ...3d¹⁰4s² 2) ...3d⁸4p² 3) ...3d¹⁰4s⁰ 4) ...3d⁷4s²
2. В природе золото встречается, преимущественно в виде:
- 1) теллуридов 3) оксидов
 - 2) сульфидов 4) самородного
3. Формула соли, молекулы которой содержат сложные ионы, в которых атомы элемента соединены между собой ковалентной связью –Э–Э– ...
 1) Hg(NO₃)₂ 2) Hg₂(NO₃)₂ 3) Ag₂O 4) CuCl₂

4. Установите соответствие между веществом и продуктом(-ами), образующимся(-ися) на инертном аноде при электролизе его водного раствора:

ФОРМУЛА СОЛИ ПРОДУКТЫ НА АНОДЕ

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| А) ZnCl_2 | 1) O_2 |
| Б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | 2) Cl_2 |
| | 3) NO_2 |
| | 4) H_2 |

Ответ: А – ..., Б –

5. Количество молей сернистого газа (н.у.), выделившегося при обжиге 600 г концентрата, содержащего 72,2% гринокита CdS составит ____.
6. *Оцените достоверность приведенного утверждения:* соли меди (II) могут восстанавливаться до меди (I) в присутствии сульфата железа (II).
7. *Предложите способы* селективного разделения металлов из стружки 375 пробы золота, содержащей 75 % меди в отходах ювелирного производства.

Вариант 5

1. Отличие элементов подгруппы цинка от щелочноземельных металлов:
- 1) в количестве электронов на внешнем энергетическом уровне
 - 2) в стабильности предпоследнего 18 - ти электронного уровня
 - 3) в больших размерах атомных радиусов
 - 4) в более электроположительных электродных потенциалах
2. Способы, позволяющие извлечь золото из концентратов золотоносных руд:
- 1) амальгамация 3) растворение в царской водке
 - 2) цианирование 4) растворение в едком натре
3. Формула оксида, который проявляет амфотерные свойства ...
- 1) CdO 2) HgO 3) ZnO 4) Hg_2O
4. Установите соответствие между простым веществом и реагентами, с каждым из которых оно может взаимодействовать:
- | | |
|----------------|---|
| ВЕЩЕСТВО | РЕАГЕНТЫ |
| А) Ag | 1) $\text{HNO}_3(\text{конц.})$, $\text{NaOH}(\text{р-р})$ |
| Б) Au | 2) H_2O , $\text{NaOH}(\text{р-р})$ |
| | 3) $\text{HCl} + \text{Cl}_2$, HNO_3 и HCl |
| | 4) $\text{HNO}_3(\text{конц.})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ |

Ответ: А – ..., Б –

5. Для осаждения 143,5 г хлорида серебра потребуется 0,2н. раствор соляной кислоты, объемом (л) ____.
6. *Оцените верность утверждений:*
- А). Раствор сулемы используется в медицине как сильнодействующее дезинфицирующее средство.
- Б). Реакцию взаимодействия ртути с порошкообразной серой используют для связывания разлитой ртути.
- 1) верно только А 3) верны оба суждения
 - 2) верно только Б 4) оба суждения неверны
7. *Рассмотрите варианты* селективного разделения золота и свинца из сырья, поступившего на завод.

Вариант 6

1. Кислоты, в которых растворяется цинк, но не растворимо серебро:
- 1) HCl 2) $\text{HNO}_3(\text{разб.})$ 3) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ 4) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.})$
2. В отличие от гидроксида кадмия гидроксид золота (III) растворяется ...
- 1) в растворе щелочи
 - 2) в разбавленном растворе серной кислоты
 - 3) в концентрированном растворе азотной кислоты



- 4) в плавиковой кислоте
3. Соединения, способные диспропорционировать в воде:
1) AuBr 2) Cu(OH)₂ 3) Hg₂I₂ 4) ZnCl₂
4. Установите соответствие между веществом и продуктами его взаимодействия с водным раствором аммиака:
- | ВЕЩЕСТВО | ПРОДУКТЫ |
|------------------------|--|
| А) Cd(OH) ₂ | 1) [Э(NH ₃) ₄](OH) ₂ , H ₂ O |
| Б) Ag ₂ O | 2) H ₂ O, [Э(NH ₃) ₂]OH |
| | 3) [Э(NH ₃) ₂]OH |
| | 4) [Э(NH ₃) ₃]OH |
- Ответ: А– ..., Б –
5. Если при растворении 10 г механической смеси золота с цинком в избытке водного раствора гидроксида натрия выделилось 2,24 л газа (н.у.), то содержание золота (%) в исходной этой смеси равно _____.
6. *Определите слово, противоречащее смыслу утверждения:* одним из методов получения серебра является обработка измельченной породы, содержащей Ag₂S раствором цианида натрия, в результате чего образуется нерастворимая в воде комплексная соль серебра Na[Ag(CN)₂].
7. *Что произойдет*, если к раствору иодида калия, вместо сульфата кадмия добавить сульфат меди (II)?

Вариант 7

1. Установите способы извлечения цинка из сфалерита:
- 1) окислительный обжиг
 - 2) растворение оксида
 - 3) электролиз сульфатного раствора
 - 4) восстановление оксида водородом
 - 5) восстановление оксида углеродом
2. Вещества, способные восстановить золото из хлоридных растворов:
1) HCON 2) O₂ 3) N₂H₂ 4) NH₃·H₂O
3. Растворение серебра в цианиде натрия протекает в присутствии ...
1) O₂ 2) KOH 3) H₂ 4) KNO₃
4. Установите соответствие между веществом и реагентами, с каждым из которых оно может взаимодействовать
- | ВЕЩЕСТВО | РЕАГЕНТЫ |
|------------------------|---|
| А) Zn(OH) ₂ | 1) KCN _(р-р) , NH ₄ OH _(р-р) |
| Б) Ag ₂ O | 2) H ₂ O, NaOH _(р-р) |
| | 3) NaOH _(р-р) , NH ₃ ·H ₂ O |
| | 4) H ₂ O ₂ , HNO _{3(конц.)} |
- ОТВЕТ: А– ..., Б –
5. Если при переработке 7 т золотоносной руды было израсходовано 45,8 г цинка и получено 380 г дицианоаурата (I) натрия, то процентное содержание (%) золота в руде составит _____.
6. *Оцените достоверность утверждений:*
А). Многие нерастворимые соли серебра легко растворимы в водном растворе аммиака, образуя комплексные соединения.
Б) В отличие от золота серебро растворяется в кислотах - окислителях.
- 1) верно только А
 - 2) верно только Б
 - 3) верны оба суждения
 - 4) оба суждения неверны
7. *Возможно ли*, селективно выделить металлы из сырья, поступившего на завод, содержащего цинк и кадмий.

Вариант 8



1. Электронная конфигурация атома ртути в степени окисления +2...
 1) ...5d¹⁰6s² 2) ...5d⁸4p² 3) ...5d¹⁰6s⁰ 4) ...5d⁷6s²
2. При действии раствора едкого натра на раствор золотохлористоводородной кислоты образуются:
 1) Na[AuCl₄] 2) Au(OH)₃ 3) NaCl 4) HCl
3. Название комплексного соединения, полученного при взаимодействии цинка с раствором щелочи _____.
4. Установите соответствие между веществом и значением pH его водного раствора:

ВЕЩЕСТВО	pH СРЕДЫ
А) CuCl ₂	1) больше 7
Б) AgNO ₃	2) меньше 7
	3) равно 7

Ответ: А– ..., Б –
5. Если к раствору, содержащему 27 г хлорида меди добавили раствор, содержащий 5,1 г сероводорода, то масса (г) выпавшего осадка составит _____.
6. *Оцените достоверность приведенного суждения:* при действии щелочи на раствор соли серебра не образуется его гидроксид, так как он неустойчив и распадается на оксид и воду.
7. *Рассмотрите варианты селективного выделения* цинка и ртути из сырья, поступившего на завод, содержащего цинковую обманку и киноварь.

Вариант 9

1. Степень окисления, в наиболее устойчивых соединениях золота, равна ...
 1) +1 2) +2 3) +3 4) –1
2. Сходство элементов II группы главной и побочной подгрупп обусловлены, наличием ...
 1) 2s-электронов на внешнем электронном уровне
 2) 10 d-электронов на внешнем электронном уровне
 3) 18 электронов на предвнешнем электронном уровне
 4) 8 электронов на предвнешнем электронном уровне
3. Сильнее гидролизу подвергается соль ...
 1) CuCl₂ 2) CuSO₄ 3) Na₂CuO₂
4. Установите соответствие между простым веществом и реагентами, с каждым из которых оно может взаимодействовать при нагревании:

ВЕЩЕСТВО	РЕАГЕНТЫ
А) Hg	1) HCl, H ₂ SO ₄ (конц.)
Б) Au	2) H ₂ SO ₄ (разб.), O ₂ + NaCN _(р-р)
	3) O ₂ + NaCN _(р-р) , HCl + Cl ₂
	4) S, HNO ₃ (конц.)

ОТВЕТ: А– ..., Б –
5. Определите тип гибридизации орбиталей цинка в ионе тетрааммицинка. Сумма главного и орбитального квантовых чисел для орбиталей, участвующих в гибридизации равна _____.
6. *Определите слово, противоречащее смыслу утверждения:* ртуть не единственный металл, находящийся в жидком состоянии при комнатной температуре.
7. *Обоснуйте:* на какой реактив необходимо заменить азотную кислоту, если сплав серебра содержал бы более 70 % алюминия.

Вариант 10

1. Для элементов подгруппы цинка характерной особенностью является ...
 1) проявление сильных восстановительных свойств
 2) проявление амфотерных свойств гидроксидов
 3) способность растворять в себе многие металлы



- 4) склонность к образованию комплексных соединений
2. Вещества, в растворах которых растворимы гидроксиды цинка и кадмия:
1) HCl 2) NaOH 3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4) HNO_3
3. При гидролизе хлорида меди (II) образуются:
1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 2) CuOHCl 3) HCl 4) Cl_2
4. Установите соответствие между уравнением реакции и формулой пропущенного в нем вещества:

УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ	ВЕЩЕСТВО
А) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\dots = \text{HgO} \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1) NaOH
Б) $\text{HgS} + \dots = \text{Hg} + \text{SO}_2$	2) O_2
В) $2\text{Cu}_2\text{O} + \dots = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$	3) S
	4) Cu_2S
	5) HNO_3

ОТВЕТ: А – ..., Б – ..., В – ...

5. Укажите сумму коэффициентов в сокращенном ионном уравнении реакции взаимодействия нитрата диаминсеребра (I) с сероводородом ____.
6. Оцените достоверность приведенного суждения: соединения золота (III) являются сильными восстановителями, так как возможно протекание реакции: $\text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} \downarrow + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$.
7. Рассмотрите варианты выделения цинка из руды, содержащей сфалерит, которая поступила на завод.

Вариант 11

1. Ртуть отличается от цинка и кадмия:
1) диамагнитными свойствами
2) агрегатным состоянием
3) способностью взаимодействовать при нагревании с кислородом
4) способностью образовывать соединения, в которых присутствует ион $[\text{Hg}_2]^{2+}$
5) положительным значением электродного потенциала
2. Вещество, в котором растворяется гидроксид меди (II), но не растворяется гидроксид кадмия:
1) HCl_(разб.) 2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ 3) NaOH_(конц.) 4) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3. При наличии в воздухе сероводорода серебро покрывается черным налетом, состав которого отражает формула ...
1) Ag_2SO_4 2) Ag_2S 3) Ag_2O 4) Ag_2SO_3
4. Установите соответствие между условием электролиза раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и продуктом(-ами), образующимся (-ися) на катоде:

УСЛОВИЕ ПРОЦЕССА	ПРОДУКТЫ НА КАТОДЕ
А) инертный анод	1) кадмий, H_2
Б) медный анод	2) медь
	3) кадмий

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

5. При взаимодействии цинка с концентрированным раствором гидроксида калия, в присутствии нитрата калия выделяется 44,8 л аммиака (н.у.). При этом количество молей цинка равно ____.
6. Укажите причину ошибочных утверждений, приведите контраргументы:
А). Кадмий из сульфатных растворов обычно восстанавливают цинком.
Б). Серебряные предметы чернеют под действием находящегося в воздухе сероводорода за счет образования на поверхности сульфата серебра.
7. Какие изменились бы показатели, если при извлечении гидроксида меди (II) из отходов растворов аммиака заменить на раствор щелочи?

Вариант 12



- Устойчивость кадмия по отношению к воде объясняется ...
 - положением элемента в ряду напряжений
 - химическими свойствами поверхностной оксидной пленки
 - физическими свойствами поверхностной оксидной пленки
 - строением внешнего слоя атома
- Минералу «киноварь» соответствует формула _____.
- Гидроксид меди (II) образуется при взаимодействии ...
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и H_2O
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Установите соответствие между металлами и реагентами, растворяющие эти металлы:

МЕТАЛЛЫ	РЕАГЕНТЫ
А) серебро	1) царская водка
Б) золото	2) серная кислота (разб.)
	3) раствор щелочи
	4) азотная кислота

ОТВЕТ: А – ..., Б –
- Масса (г) серебра, которая содержится в 2 кг руды, содержащей 87,3 % аргентита равна _____.
- Определите слово, противоречащее смыслу утверждения: для предохранения железа от ржавления целесообразнее использовать медь, чем цинк.
- Какое изменение может произойти в растворе нитрата меди (II), если к нему добавить раствор карбоната натрия или насыщенный раствор аммиака?

Вариант 13

- Общей степенью окисления элементов I В группы является:
 - + 3
 - + 2
 - + 1
 - + 4
- С разбавленной серной кислотой реагируют:
 - Hg
 - Zn
 - все металлы II В группы
 - Cd
- Оксиды, которые взаимодействуют с водным раствором аммиака:
 - Cu_2O
 - Ag_2O
 - все оксиды
 - Au_2O_3
- В водном растворе большую склонность к диспропорционированию проявляют соединения:
 - Zn (II)
 - Cu (I)
 - Cd (II)
 - Hg (I)
- Значение pH, при котором начнет выпадать осадок из 0,1 М раствора сульфата кадмия при добавлении к нему гидроксида натрия ($\text{IP}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 4,3 \cdot 10^{-15}$) равно _____.
- Определите недостающее слово, без которого нарушается смысл суждения: медь, золото, серебро обладают общими свойствами со щелочными металлами, так как они проявляют степень окисления (I) и эти соединения труднорастворимы.
- Предложите уравнение ОВР (в молекулярном виде) с участием следующих окислительно - восстановительных пар: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- / \text{Ag}$, CN^- , $E^\circ = -0,43 \text{ В}$ и O_2 / OH^- , $E^\circ = 0,40 \text{ В}$.

Вариант 14

- Для разделения золота и меди можно использовать:
 - разбавленную азотную кислоту
 - фтороводородную кислоту
 - концентрированную селеновую кислоту
 - царскую водку
- Аквакатионы меди (II) состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ проявляют свойства:
 - кислоты
 - основания
 - амфолита
- Обменными реакциями из водных растворов можно выделить карбонаты:
 - Zn
 - Hg



- 2) Cd 4) всех металлов II В группы
4. Черновую медь получают пирометаллургическим методом из халькопирита, суммарное уравнение которого имеет вид: $(\text{FeCu})\text{S}_2 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SO}_2$. Если переработке подверглось 54 т. концентрата, содержащего 86 % халькопирита, то масса полученной меди (г) составит _____.
5. Найдите причину ошибочного суждения, приведите контраргументы: при получении меди высокой чистоты электролизом раствора, металлы, с более отрицательным значением потенциала, загрязняют медь, так как восстанавливаются с ней на катоде.
6. Какие изменения могут произойти без нагрева и с нагреванием раствора сульфита натрия, взаимодействующего с хлоридом серебра?

Вариант 15

1. Отличие свойств элементов IV от элементов IA подгруппы:
- 1) одинаковая степень окисления (I)
 - 2) труднорастворимость соединений (I)
 - 3) образование прочных комплексных соединений
 - 4) несуществование ионов Ag^+ и Cu^+ в водных растворах
2. Неметаллы, с которыми взаимодействуют все металлы I В группы:
- 1) азот 3) галогены
 - 2) водород 4) углерод
3. В щелочной среде восстанавливает нитрат-ион до аммиака:
- 1) Hg 3) Zn
 - 2) Cd 4) любой металл II группы
4. Установите соответствие между растворимыми в воде соединениями и типом реакций, которые для них характерны:
- | СОЕДИНЕНИЕ | ТИП РЕАКЦИИ |
|-------------------------------|--------------------------|
| А) соли меди (I) и золота (I) | 1) гидролиза |
| Б) соли цинка | 2) конмутации |
| | 3) окисления |
| | 4) диспропорционирования |
- ОТВЕТ: А – ..., Б –
5. Медная пластинка массой 101,87 г опущена в раствор нитрата серебра (I). Через некоторое время масса пластинки стала равной 118,61 г. Масса меди (г), перешедшая в раствор равна _____.
6. Оцените достоверность приведенного утверждения, приведите контраргументы: цинк из цинковой обманки и ртуть из киновари получают в две стадии.
7. Сернокислотный раствор, полученный после выщелачивания огарка окислительного обжига шлама электролиза меди, содержит сульфаты меди (II), никеля, серебра (I) и железа (II). Определите причину уменьшения концентрации серебра при нагревании раствора.

ПОДГРУППА ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Вариант 1

1. Свойства, характерные для металлов подгруппы ванадия в чистом состоянии:
- 1) пластичность 3) твердость
 - 2) хрупкость 4) мягкость
2. Титан в природе встречается в виде соединений:
- 1) TiO_2 3) TiCl_4
 - 2) FeTiO_3 4) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$
3. Кислота, способная диссоциировать в растворе по кислотному и основному типу ...
- 1) H_3VO_3 3) HVO_3
 - 2) $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 4) $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$



- Алюмотермическим восстановлением 50 г оксида ванадия (V) было получено 32 г ванадия. Выход реакции (%) равен _____.
- Оцените достоверность приведенного утверждения: титан, цирконий и гафний не реагируют с кислотами неокислителями при комнатной температуре, хотя их электрохимические потенциалы близки к потенциалу алюминия.
- Какие изменения могут произойти в водном растворе сульфата титана (III) при добавлении перманганата калия? Ответ подтвердите уравнением реакции.

Вариант 2

- Химическая активность простых веществ в ряду V–Nb–Ta _____.
- Цирконий в природе встречается в виде соединений:
 - ZrO₂
 - FeZrO₃
 - ZrCl₄
 - ZrSiO₄
- Ванадиты образуются при растворении _____ в _____.
 - VO
 - VO₂
 - V₂O₅
 - кислотах
 - щелочах
- Если при термическом разложении гидрида циркония выделилось 14,9 л водорода (н.у.) и поглотилось 18 кДж теплоты, то энтальпия образования (кДж/моль) ZrH₂, составит _____.
- Определите достоверность суждения, приведите контраргументы: при полном гидролизе соединений титана (IV) получаются оксисоли типа TiOX₂, так как все растворимые соединения титана (IV) очень сильно гидролизуются.
- Что произойдет при действии соляной кислоты на раствор титованадата аммония? Ответ подтвердите уравнением реакции.

Вариант 3

- Устойчивая степень окисления для ванадия, но не характерная для ниобия и гафния _____.
- Продукты хлорирующего обжига рутила (TiO₂) с углеродом ...
 - Ti
 - CO
 - TiCl₄
 - CO₂
- Вещество, которое гидролизуетсся с образованием солей ванадила ...
 - VCl₂
 - VCl₃
 - VCl₄
 - VOCl₂
- После упаривания 1,2 М раствора хлорида циркония (II) его объем уменьшился в 3 раза. Нормальность (г-экв/л) полученного раствора равна _____.
- Определите достоверность суждения, приведите контраргументы: основной характер гидроксидов – H₄TiO₄ – Zr(OH)₄ – Hf(OH)₄ усиливается от титана к гафнию, так как усиливаются металлические свойства элементов.
- Возможно ли разделить смесь титана и гафния, используя расплав, содержащий KOH и KNO₃?

Вариант 4

- Гидроксид, который проявляет более сильные кислотные свойства ...
 - Ti(OH)₄
 - Zr(OH)₄
 - Hf(OH)₄
- Ванадий в природе встречается в виде соединений:
 - VO₂
 - Pb₃(VO₄)₂
 - VCl₄
 - V₂O₅
- Продукты гидролиза соли Ti(SO₄)₂:
 - H₂TiO₃
 - TiOSO₄
 - Ti(OH)₃
 - H₂SO₄
- Полным восстановлением 75 г оксида ванадия (V) получено 80 г феррованадия с содержанием железа 58%. Выход процесса (%) равен _____.
- Определите слово, противоречащее смыслу утверждения: для вскрытия танталат-колумбитовых концентратов не применяют сплавление со щелочами, так как танталат и

колумбит химически прочные минералы, не разлагаемые минеральными кислотами, за исключением плавиковой.

6. Что произойдет если диоксид титана нагреть с дисульфитом калия до образования расплава? Укажите состав образующих продуктов.

Вариант 5

1. Степени окисления атомов гафния и циркония в наиболее устойчивых и неустойчивых соединениях равны_____, _____.
2. Тантал в природе встречается в виде соединений:
 - 1) $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ 3) TaCl_5
 - 2) NaTaO_3 4) $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$
3. Гидролиз хлорида ванадия (IV) протекает с образованием:
 - 1) VO_2 2) VOCl_2 3) HCl 4) Cl_2
4. Процентное содержание ниобия в феррониобии, полученном в результате полного восстановления смеси 40г Fe_2O_3 и 66,5 г Nb_2O_5 равно_____.
5. Найдите ошибочное уравнение ...
 - 1) $\text{TiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 - 2) $\text{CaZrO}_3 + \text{HCl} =$
 - 3) $\text{Nb} + \text{HF} =$
 - 4) $\text{VO} + \text{NaOH} =$
6. Какие из компонентов кека (Na_3TaO_4 , MnO , Na_2TiO_3), полученного при сплавлении танталит-колумбитового концентрата со щелочью способны переходить в раствор при его обработке плавиковой кислотой. Напишите уравнения реакций их разложения.

Вариант 6

1. Оксид, проявляющий наиболее кислотные свойства ...
 1. VO_2 2) VO 3) V_2O_5 4) V_2O_3
2. Соединения ниобия, встречающиеся в природе:
 - 1) Nb_2O_5 2) NaNbO_3 3) $\text{Mn}(\text{NbO}_3)_2$ 4) $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$
3. Реагенты, с которыми реагирует титан, но не растворяется цирконий:
 - 1) HCl 2) HNO_3 3) HF 4) H_2SO_4
4. При обработке 149 кг спека, содержащего 0,8 % титана в виде Na_2TiO_3 водой (Т:Ж=1:10) в раствор перешло 5% титаната натрия. Количество (кг) титаната натрия, поступившее на дальнейшую обработку кека плавиковой кислотой составит _____.
5. Определите слово, противоречащее смыслу утверждения: поскольку титан, цирконий и гафний не проявляют высокую химическую активность при высоких температурах, то выделение их в чистом виде представляет значительные трудности.
6. Могут ли окислительно-восстановительные пары $\text{V}^{3+} \setminus \text{V}^{2+}$ и $\text{VO}_2^+ \setminus \text{VO}^{2+}$ окислить иодид-ионы до свободного состояния? Напишите уравнение реакции.

Вариант 7

1. Основные характеристики элементов подгруппы ванадия:
 - 1) высокие температуры плавления
 - 2) атомный радиус уменьшается от V до Ta
 - 3) малая плотность
 - 4) в чистом виде металлы легко поддаются механической обработке
2. Минерал, в котором цирконий находится в форме ZrO_2 называется _____.
3. При действии металлического натрия на комплексный фторид K_2HfF_6 образуются:
 - 1) HfF_4 2) Hf 3) NaF 4) KF
4. Танталит-колумбитовый концентрат, массой 100 кг, содержащий 2% TiO_2 , поступил на спекание с содой. Расход (кг) технической соды (96% Na_2CO_3), взятой в 5% избытке, необходимой для перевода оксида титана в плав равен _____.

5. Оцените достоверность приведенного утверждения: формой существования ванадия (IV) в кислой среде являются устойчивые ванадил ионы VO^{2+} , а в щелочной – анионы VO_3^{2-} .
6. Разложение ильменитового концентрата (TiO_2), содержащего FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 ведут конц. серной кислотой. Определите состав сернокислого раствора. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

Вариант 8

1. Электронная конфигурация, соответствующая конфигурации иону Ti^{2+} ...
 1) $\dots 3d^2 4s^2$ 2) $\dots 3d^2 4p^1$ 3) $\dots 3d^2 4s^0$ 4) $\dots 4d^0 5s^2$
2. Продукты обработки ильменита (FeTiO_3) конц. раствором серной кислоты:
 1) FeSO_4 2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 3) TiOSO_4 4) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$
3. При взаимодействии циркония в плавиковой кислоте образуются:
 1) ZrF_4 2) H_2 3) ZrCl_3 4) F_2
4. Для производства циркония поступил циркониевый концентрат (ZrSiO_4), содержащий, %: ZrO_2 – 65,94; Fe_2O_3 – 1,9; 32,16 прочих. Потери основного продукта на спекание ZrSiO_4 с K_2SiF_6 составили 1%. При суточной производительности из него фтороцирконата калия 500 кг, суточный расход концентрата составит _____.
5. Оцените достоверность приведенного суждения: Отличие фосфора от ванадия состоит в том, что наиболее устойчивой для фосфора является слабая H_3PO_4 , а для ванадия триоксованадат (V) водорода, которая относится к числу сильных кислот ($K_d = 1 \cdot 10^{-4}$).
6. Объясните, почему при добавлении к раствору сульфата титана (III) раствора хлорида меди (II), фиолетовая окраска этого раствора исчезает и выпадает белый осадок CuCl . Напишите уравнение реакции.

Вариант 9

1. Основные характеристики элементов подгруппы титана:
 1) титан легкий, цирконий, гафний – тяжелый металлы
 2) атомный радиус уменьшается от Ti до Hf
 3) в обычных условиях коррозионноустойчивы на воздухе
 4) серебристо-белые тугоплавкие металлы
2. Ниобий в природе встречается в виде минерала *колумбита* (ниобата железа), формула которого _____.
3. Реагенты, в которых при растворении титана выделяется водород:
 1) $\text{NaOH}_{(\text{расплав})}$ 2) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ 3) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$ 4) HF
4. Высокотитанистый шлак, массой 32,26 т. хлорируют в кипящем слое в присутствии углерода, содержащего 80% титана в форме TiO_2 . При степени хлорирования шлака 96 %, масса образовавшегося четыреххлористого титана (кг) составит _____.
5. Оцените достоверность приведенного суждения: метаванадиевая кислота, относится к числу слабых кислот, но способна диссоциировать по основному типу с образованием оксоиона $-\text{VO}^{2+}$.
6. На алюмотермическое восстановление ванадия поступил пентаоксид ванадия, содержащий, пентаоксид ниобия, диоксид кремния, оксид железа, диоксид титана, оксид кальция. Какие из оксидов будут переходить в шлак, не восстанавливаясь алюминием? Обоснуйте свой ответ соответствующими уравнениями реакций.

Вариант 10

1. Методы получения металлов подгруппы ванадия:
 1) восстановление высших оксидов алюминием
 2) восстановление комплексных фторидов калием
 3) восстановление солей ферросилицием
 4) термическое разложение солей



- Факты, которые подтверждают, что из-за близости химических свойств Zr–Hf, Nb–Ta их часто называют элементами-близнецами:
 - 1) сложность их разделения
 - 2) образуют многочисленные изоморфные соединения
 - 3) влияние лантаноидного сжатия d-элементов 6 периода
 - 4) близкие значения атомных радиусов этих элементов
- Кислота, при растворении в которой титан образует титановую кислоту ...
 - 1) HCl
 - 2) HNO_{3(конц.)}
 - 3) HF
 - 4) H₂SO₄
- Оксид ниобия восстанавливается алюминием на 96,5%. Количество алюминия (кг), которое необходимо для восстановления 100 кг технического пентаоксида ниобия, содержащего (%) 0,1 Al₂O₃, 99,4 Nb₂O₅ и 0,5 прочих составит _____.
- Оцените достоверность приведенного суждения: самым устойчивым соединениям титана, циркония и гафния соответствует степень окисления IV, поскольку при отдаче 4-х электронов атомы этих металлов приобретают устойчивую конфигурацию (*s*²*p*⁶), подобную конфигурации атома благородного газа.
- Разложение танталит-колумбитового концентрата с едким натром ведут при 750–800 °С. В чем отличие полученных продуктов сплавления танталита и колумбита? Обоснуйте свой ответ соответствующими уравнениями реакций.

Вариант 11

- Среди элементов подгруппы титана по химическим свойствам заметно отличается _____.
- Выражение для расчета константы равновесия реакции: $\text{TiO}_{2(\text{т})} + 2 \text{Cl}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{т})} = \text{TiCl}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ имеет вид _____.
- Установите соответствие между формулами оксидов и проявлением их свойств:

ФОРМУЛА ОКСИДА	СВОЙСТВА
А) VO ₂	1) амфотерные
Б) VO	2) кислотные
В) V ₂ O ₅	3) основные
	4) безразличные

ОТВЕТ: А – ..., Б – ..., В –
- Для разложения кека, после водной обработки спека танталит-колумбитового концентрата потребуется 135 кг плавиковой кислоты. Для повышения скорости процесса разложения обычно используют смесь HF: H₂SO₄ в соотношении 1:2. Объем 92,5%-й H₂SO₄ (плотностью 1,84 кг/дм³), необходимой для разложения кека составит _____ (л).
- Оцените достоверность приведенного суждения и приведите контраргументы: титан, цирконий и гафний не реагируют при комнатной температуре с кислотами – неокислителями, хотя их электрохимические потенциалы близки к алюминию.
- Будет ли изменяться продукт гидролиза ортованадата натрия на холоде и при нагревании? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

Вариант 12

- В земной коре среди элементов подгруппы ванадия наиболее распространен _____.
- Ортоиниобаты можно получить, при взаимодействии:
 - 1) Nb + HF_(конц.)
 - 2) Nb + O₂ + NaOH
 - 3) Nb + NaOH_(конц.)
 - 4) Nb + O₂ + HCl
- Метод получения металлов подгруппы титана в чистом состоянии ...
 - 1) иодидное рафинирование
 - 2) разложение карбониллов
 - 3) экстракция



- 4) металлотермия
4. На разложение 81,34 кг ортоцирконата кальция потребовался 100% избыток 20% соляной кислоты. Необходимый расход (кг) 20%-й HCl и масса оксодихлорида циркония (кг), которая необходимо выделить из раствора составит _____, _____.
5. Укажите ошибочное утверждение, приведите контраргументы:
- А). Оксид Ta_2O_5 проявляет амфотерные свойства, растворяясь в сильных минеральных кислотах.
- Б). В ряду оксидов $V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ закономерно ослабевают кислотные свойства и возрастают основные.
6. Будет ли протекать взаимодействие между ванадатом натрия и сульфатом железа (II) в сернокислом растворе? Ответ подтвердите соответствующим уравнением реакции.

Вариант 13

1. В электрохимическом ряду напряжений металлы IVB группы стоят рядом с:
- 1) алюминием
 - 2) медью
 - 3) железом
 - 4) цинком
2. При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой металлы VB группы:
- 1) все пассивируются
 - 2) реагируют только Nb и Ta, образуя диоксонитраты
 - 3) реагирует только ванадий, образуя $(VO_2)NO_3$
 - 4) реагируют V и Nb, образуя нитраты $\Xi(NO_3)_5$
3. Нитрат Zn (IV) можно получить:
- 1) из водного раствора
 - 2) в безводных средах
 - 3) сплавлением хлорида циркония (IV) с нитритом калия
 - 4) сплавлением хлорида циркония (IV) с N_2O_5 .
4. Рассчитайте число атомов ванадия и кислорода в кристалле $VO_{0,76}$ ($\rho = 5,69$ г/см³) объемом 1,044 см³ при комнатной температуре.
5. Оцените возможность изменений, которые могут произойти при взаимодействии титана с фтороводородной кислотой? Ответ подтвердите соответствующим уравнением химической реакции.
6. Будет ли термодинамически возможен процесс хлорирования титанового шлака с получением технического тетрахлорида титана: $TiO_{2(T)} + 2Cl_{2(r)} = TiCl_{4(r)}$ $\Delta H^\circ_{298} = 183$ кДж при 800°C, если:

Вещество	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К
$TiCl_{4(r)}$	-761	352
$TiO_{2(T)}$	-944	50
$Cl_{2(r)}$	0	223

Вариант 14

1. Гидриды титана, циркония, гафния являются:
- 1) ионными соединениями стехиометрического состава
 - 2) нестехиометрическими соединениями с металлической проводимостью
 - 3) ковалентными соединениями с невысокими температурами плавления
 - 4) стехиометрические соединения с водородной связью
2. Цирконий и гафний пассивируются:
- 1) в концентрированной серной кислоте
 - 2) в азотной кислоте любых концентраций
 - 3) в концентрированной азотной кислоте
 - 4) в концентрированной фтороводородной кислоте
3. Оксид ванадия (V) в отличие от оксида ниобия (V):
- 1) проявляет окислительные свойства

- 2) не реагирует с растворами сильных кислот
 3) взаимодействует с водой
 4) в сильных кислотах образует соли диоксованадия
4. Определите, начиная с какой температуры ($^{\circ}\text{C}$) реакция $2\text{NH}_4\text{VO}_3(\text{т}) = \text{V}_2\text{O}_5(\text{т}) + 2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ становится термодинамически возможной. Какой фактор – энтальпийный или энтропийный, способствует протеканию процесса в прямом направлении?

5. Оценить вероятность утверждения контраргументы:	Вещество	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К	роаятность ния, приве- аргумен-
	V_2O_5	– 1550	131	
	NH_3	– 46	192	
	NH_4VO_3	–1051	141	
	H_2O	– 242	189	

ты: гидроксиды ниобия (V) и тантала (V) растворимы в сильных минеральных кислотах и щелочах, поэтому они проявляют амфотерные свойства.

6. Что произойдет, если фторид ванадия (IV) растворить в воде? Укажите состав образующихся продуктов.

Вариант 15

- Важнейшие минералы титана:
 - рутил
 - ильменит
 - бадделейт
 - патронит
- Чистые металлы VB группы в отличие от технических:
 - пластичны и химически инертные вещества
 - твердые и хрупкие вещества, склонные к пассивации
 - пластичны
 - химически активные вещества
- Реагируя с галогеноводородными и серной кислотами титан окисляется до степени окисления:
 - 1) + 2
 - 2) + 3
 - 3) + 4
 - 4) + 1
- К 235 см^3 $0,15 \text{ M}$ раствора Na_3VO_4 , подкисленного серной кислотой, добавляют 235 см^3 $0,15 \text{ M}$ раствора сульфата диамония железа (II). Считая, что ванадий (V) переходит в оксосульфатотетраакваванадий, масса (г) этого продукта составит _____.
- Оценить вероятность утверждения, приведите контраргументы: с концентрированной азотной кислотой может реагировать ванадий, ниобий и тантал, так как происходит растворение их поверхностной оксидной пленки.
- Какие продукты могут образоваться при хлорировании в кипящем слое высокотитанистого шлака, содержащего оксиды титана (IV), кремния, алюминия и магния в присутствии углерода.

ПОДГРУППА ХРОМА И МАРГАНЦА

Вариант 1

- Устойчивость соединений в ряду $\text{Mn}(\text{VII}) - \text{Tc}(\text{VII}) - \text{Re}(\text{VII})$ _____
- Для получения металлов подгруппы хрома применяют соединения:
 - хлориды
 - фториды
 - оксиды
 - сульфиды
- Установите соответствие между формулой вещества и свойством, которое оно проявляет:

ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА	СВОЙСТВО
А) MnO	1) основные
Б) WO_3	2) кислотные



3) амфотерные

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

- Формула вещества, которое образуется при взаимодействии молибдена с конц. серной кислотой ...
1) MoO_2SO_4 3) H_2MoO_4
2) MoO_2 4) MoSO_4
- Объем (л) азота, который образуется при восстановлении 26,8 г перрената аммония водородом ($T = 900^\circ\text{C}$, $P = 101,3$ кПа) равен _____.
- Найдите ошибочное суждение и приведите контраргументы:
А). Манганаты проявляют только окислительные свойства, так как в них атом марганца находится в высшей степени окисления.
Б). Выделение водорода при гидролизе солей хрома (II) можно объяснить меньшим значением электродного потенциала для $\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}^{3+}$ в сравнении с $2\text{H}^+|\text{H}_2$.
- Предложите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $\text{FeMoO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Вариант 2

- Металл, который коррозионно-устойчив на воздухе при обычной температуре ...
1) Tc 2) Mn 3) Cr 4) Re
- В природе хром находится преимущественно в виде соединений:
1) Cr_2S_3 2) FeCrO_2 3) CrCl_3 4) Cr_2O_3 5) K_2CrO_4
- Установите соответствие между реагентом и продуктами взаимодействия с ним марганца:

РЕАГЕНТ ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

- | | |
|------------------------------------|--|
| А) H_2SO_4 (разб.) | 1) MnSO_4 , H_2 |
| Б) NaOH , O_2 | 2) MnSO_4 , S, H_2O |
| | 3) Na_2MnO_4 |
| | 4) NaMnO_4 |

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

- В водном растворе кислородом воздуха легко окисляются:
1) CrCl_2 2) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 3) KReO_4 4) WO_3
- Масса (г) перрената аммония, применяемого для получения 300 г сплава Mo–Re, содержащего 40 % рения равна _____.
- Найдите ошибочное суждение и приведите контраргументы:
А). Хромат натрия устойчив в щелочной среде, так как при подкислении раствора его желтый цвет изменяется на оранжевый.
Б). Гидролиз солей хрома (III) протекает с выделением водорода, так как соединения хрома в данной степени окисления неустойчивы.
- Предложите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $\text{MoO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MnO}_4$.

Вариант 3

- Формула электронного валентного уровня иона Cr^{3+} ...
1) $\dots 3d^2 4s^1$ 2) $\dots 3d^2 4p^1$ 3) $\dots 3d^3 4s^0$ 4) $\dots 3d^1 4s^2$
- В природе вольфрам находится в виде соединений:
1) WS_2 3) H_2WO_4
2) WO_3 4) CaWO_4 5) $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{W}_2\text{O}_7$
- Установите соответствие между формулами веществ и их кислотно-основными свойствами:

ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА ЦВЕТ

- | | |
|----------------------------|--------------|
| А) CrO | 1) основной |
| Б) Cr_2O_3 | 2) кислотный |



3) амфотерный

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

- Манганаты образуются при сплавлении MnO_2 в щелочном расплаве в присутствии:
 - O_2
 - NaClO_3
 - KNO_2
 - KCl
- При смешивании водных растворов сульфата хрома (III) и карбоната натрия образовалось 9,8 г гидроксида хрома. Масса газа, выделившегося при смешивании растворов составляет _____ г.
- Верны ли следующие утверждения?
 - Соли рениевой кислоты называются перренатами.
 - Рениевая кислота более слабый окислитель, чем марганцовая.
 - верно только А
 - верно только Б
 - верны оба суждения
 - оба суждения неверны
- Предложите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$.

Вариант 4

- Окислительные свойства в ряду соединений Cr(VI) – Mo(VI) – W(VI) _____.
- Чистый марганец получают ...
 - электролизом растворов его солей
 - карботермией
 - алюмотермией
 - водородотермией
- Установите соответствие между формулой вещества и его свойством:

ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА	СВОЙСТВА
А) MoO_3	1) основные
Б) MnO	2) кислотные
	3) амфотерные

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...
- Состав продуктов, образующихся при взаимодействии растворов CrCl_3 и Na_2CO_3 ...
 - $\text{Cr}(\text{OH})\text{CO}_3$
 - CO_2
 - $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$
 - $\text{Cr}(\text{OH})_3$
 - NaCl
- В промышленной практике применяют разложение шеелита соляной кислотой. Какую массу вольфрама можно получить из 100 кг концентрата, содержащего 70,5 % WO_3 , если потери металла составляют 8 % _____ кг.
- Верны ли следующие утверждения?
 - Манганаты в присутствии сильных окислителей способны проявлять восстановительные свойства.
 - Элементы подгруппы хрома в высшей степени окисления способны к образованию полисоединений.
 - верно только А
 - верно только Б
 - верны оба суждения
 - оба суждения неверны
- Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$.

Вариант 5

- Атом вольфрама в наиболее устойчивых соединениях проявляет степень окисления, равную_____.
- В процессе деления ядер урана получают ...
 - Mn
 - W
 - Re
 - Tc
- Установите соответствие между формулой вещества и его свойством, которое оно проявляет:



ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА	СВОЙСТВО
А) MnO_2	1) кислотный
Б) CrO_3	2) основной
	3) амфотерный

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

- При взаимодействии хрома с концентрированной серной кислотой образуются:
 - CrSO_4
 - CrOSO_4
 - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
 - H_2
 - SO_2
- В промышленной практике применяют разложение шеелита соляной кислотой. Объем (л) 36%-й соляной кислоты (плотность $1,18 \text{ г/см}^3$) необходимой для разложения 100 кг концентрата, содержащего 70,5 % WO_3 равен _____.
- Верны ли следующие утверждения?

А). Фиолетовый цвет раствора обуславливает ион MnO_4^- .

Б). Химическая активность элементов подгруппы хрома уменьшается от Cr к W.

 - верно только А
 - верно только Б
 - верны оба суждения
 - оба суждения неверны
- Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $\text{CaWO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$.

Вариант 6

- Электронная конфигурация атома молибдена в основном состоянии ...
 - $...4d^3 5s^0$
 - $...3d^4 4s^2$
 - $...4d^5 5s^1$
 - $...4p^4 5s^2$
- В природе наиболее распространен ...
 - хром
 - марганец
 - вольфрам
 - рений
- Установите соответствие между формулой вещества и значением pH среды его раствора.

ФОРМУЛА ВЕЩЕСТВА	ЗНАЧЕНИЕ pH
А) K_2CrO_4	1) > 7
Б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2) < 7
	3) $\cong 7$

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

- Вещество, добавление которого ослабит гидролиз соли сульфата хрома (III):
 - Na_2CO_3
 - Na_2S
 - H_2SO_4
 - Na_2SO_4
- Масса перманганата калия (г), если при её обработке концентрированным раствором бромоводородной кислоты выделилось 72 г брома будет равна _____.
- Верны ли следующие утверждения?

А). В водной среде постепенно диспропорционирует K_2MnO_4 .

Б). В отличие от железа, пассивирование хрома вызывается всеми сильными окислителями, даже царской водкой.

 - верно только А
 - верно только Б
 - верны оба суждения
 - оба суждения неверны
- Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2\text{SO}_4$.

Вариант 7

- Для рения наиболее устойчивой степенью окисления является _____.
- Для получения феррохрома из хромистого железняка применяют восстановитель ...
 - C
 - Ca
 - H_2
 - Al
 - Si
- Хроматы можно получить при взаимодействии:
 - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{KOH} =$



- 2) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} =$
 3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HCl} =$
 4) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} =$
4. Установите соответствие между формулой оксида и названием кислоты соответствующей ему:
- | ФОРМУЛА | НАЗВАНИЕ КИСЛОТЫ |
|----------------------------|-------------------------------------|
| А) Mn_2O_7 | 1) тетраоксоманганат (VII) водорода |
| Б) MnO_3 | 2) тетраоксоманганат (VI) водорода |
| | 3) тетраоксоманганат (IV) водорода |
- ОТВЕТ: А – ..., Б – ...
5. В процессе переработки шеелита соляной кислотой, содержащийся молибденит полностью разлагается. Определите массу 36 %-й соляной кислоты (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) для разложения 0,2 % Мо в 100 кг концентрата, если образовалось 0,41 кг серной кислоты и 0,44 кг хлора ____ кг.
6. Верны ли следующие утверждения?
- А). Марганцовая, технециевая и рениевая кислоты существуют лишь в водных растворах.
 Б). В разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4 хром растворяется с образованием солей хрома (II).
- 1) верно только А 3) верны оба суждения
 2) верно только Б 4) оба суждения неверны
7. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение: $\text{CuMoO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)\text{MoO}_4$.

Вариант 8

1. Свойства характерные для металлов подгруппы хрома:
- 1) малый удельный вес
 2) большой удельный вес
 3) хрупкость
 4) высокие температуры плавления
 5) низкие температуры плавления
2. Соединение, которое образуется при растворении хрома в разб. соляной кислоте при отсутствии кислорода...
- 1) CrCl_2 2) CrCl_3 3) CrOCl 4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5) CrO_4^{2-}
3. Установите соответствие между формулой гидроксида и веществ, с каждым из которых он взаимодействует:
- | ФОРМУЛА | РЕАГЕНТЫ |
|-----------------------------|---|
| А) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ | 1) NaOH , HCl |
| Б) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ | 2) H_2SO_4 , HNO_3 |
| | 3) NaOH , C |
- ОТВЕТ: А – ..., Б – ...
4. Относительно чистый вольфрам получают методом:
- 1) электролизом раствора солей 3) водородотермией
 2) алюмотермией 4) карботермией
5. Одним из способов получения чистого MoO_3 является способ возгонки триоксида молибдена из огарков окислительного обжига. Численное значение константы равновесия при восстановлении MoO_3 водородом, если к моменту равновесия прореагировало 50 % H_2 , а исходные концентрации веществ в системе (моль/л) составляли: $C(\text{MoO}_{3(\text{г})}) = 1,67$; $C(\text{H}_2) = 4$ составило ____.
6. Верны ли следующие суждения?
- А) Марганец в ряду напряжений стоит до водорода, а стандартные электродные потенциалы W и Mo близки к нулю.

- Б) Технеций и рений реагируют лишь с азотной и горячей конц. серной кислотами, образуя соответствующие кислоты в высшей степени окисления.
- 1) верно только А 3) верны оба суждения
2) верно только Б 4) оба суждения неверны
7. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение:
- $$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2.$$

Вариант 9

1. Относительно чистый рений можно получить, используя метод:
- 1) электролиз раствора солей
2) водородотермию
3) алюмотермию
2. Наиболее сильным окислителем является:
- 1) Cr_2O_3 2) CrO_3 3) MoO_3 4) ReO_3 5) WO_3
3. Установите соответствие между формулой оксида и названием кислоты соответствующей ему:

ФОРМУЛА ОКСИДА НАЗВАНИЕ КИСЛОТЫ

- | | |
|-------------------|--|
| А) MnO_3 | 1) тетраоксоманганат (VII)
водорода |
| Б) MnO_2 | 2) тетраоксоманганат (VI)
водорода |
| | 3) тетраоксоманганат (IV)
водорода |

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

4. Вещества, при добавлении которых в расплаве гидроксида калия и Мо образуется молибдат калия:
- 1) K_2CO_3 2) O_2 3) KOH 4) KNO_3
5. Расход углерода для восстановления высшего оксида вольфрама при 750 °С равен 95 % от теоретически необходимого количества. Потери на операции шихтовки ангидрида составили 0,25%, на операцию восстановления – 2%. Количество (кг) углерода, необходимого для суточного восстановления, если получают 80 т в год (350 рабочих дней) вольфрама равно _____.
6. Верны ли следующие утверждения?
- А). Молибден и вольфрам отличается от хрома ярко выраженной склонностью к проявлению степени окисления +6.
- Б). Вольфрам очень устойчив по отношению к кислотам и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот.
- 1) верно только А 3) верны оба суждения
2) верно только Б 4) оба суждения неверны
7. Напишите уравнение реакции, с помощью которой можно осуществить следующее превращение:
- $$\text{Na}_2\text{S} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$$

Вариант 10

1. Наиболее неустойчивой степенью окисления хрома является ____.
2. Какое свойство вольфрама обуславливает его применение в электротехнике ...
- 1) большой удельный вес
2) небольшая теплоемкость
3) высокая температура плавления
4) коррозионностойкость
3. Установите соответствие между формулой минерала и его названием:
- ФОРМУЛА МИНЕРАЛА НАЗВАНИЕ



А) CaWO_4

Б) MnO_2

1) шеелит

2) пиролюзит

3) вольфрамит

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...

4. При сплавлении Cr_2O_3 с KOH и KNO_3 образуются соединения:

1) KCrO_2

3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

2) K_2CrO_4

4) KNO_2

5) NO_2

5. Огарок окислительного обжига молибденитового концентрата выщелачивают раствором аммиака. Объем (м^3) 10%-го раствора аммиака ($\rho = 0,9578 \text{ т/м}^3$), необходимого для выщелачивания триоксида молибдена, если в 10 т огарка содержится 70,7% MoO_3 равен _____.

6. Верны ли следующие суждения?

А). Во влажном воздухе Tc и Re , обычно устойчивые при обычной температуре, постепенно окисляются с образованием соответственных кислот.

Б). Гораздо больше элементы подгруппы хрома похожи на соседние с ним по горизонтальному ряду элементов: хром – на V и Mn , молибден – на Tc и Nb , вольфрам – на Ta и Re .

1) верно только А

3) верны оба суждения

2) верно только Б

4) оба суждения неверны

7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующее превращение: $\text{W} \rightarrow \text{WO}_2\text{Cl}_2$.

Вариант 11

1. Электронная конфигурация атома хрома в основном состоянии ...

1) $\dots 4s^2 4p^4$ 2) $\dots 4d^5 5s^1$ 3) $\dots 3d^5 4s^1$ 4) $\dots 3d^4 4s^2$

2. В природе молибден находится в виде соединений:

1) MoO_2 2) MoO_3 3) MoS_2 4) H_2MoO_4

3. Установите соответствие между формулой гидроксида и веществами, с каждым из которых оно взаимодействует:

ФОРМУЛА ГИДРОКСИДА СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

А) $\text{Mn}(\text{OH})_2$

1) O_2 , HCl

Б) H_2CrO_4

2) H_2O , HNO_3

3) HNO_3 , HCl

4) NaOH , CaO

ОТВЕТ: А – ..., Б –

4. При прокаливании бихромата с серой образуется вещество ...

1) Cr_2S_3 2) Cr_2O_3 3) K_2CrO_4 4) CrO_3 5) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

5. Если при обработке 47 г этой соли в избытке концентрированной HCl получено 7 л хлора (н.у.), то содержание (%) дихромата калия в соли, составит _____.

6. Верны ли следующие утверждения?

А). Молибденовая кислота, проявляя амфотерные свойства, реагирует с кислотами с образованием оксосолей.

Б). Кислотные свойства в ряду марганцевая –технециевая–ренийевая кислот ослабевают, а окислительные увеличиваются.

1) верно только А

3) верны оба суждения

2) верно только Б

4) оба суждения неверны

7. После спекания шеелитового концентрата (CaWO_4) с содой, полученный спёк, выщелачивают водой. Почему наблюдается низкое извлечение вольфрамата натрия в раствор?

Вариант 12

1. Восстановительные свойства проявляют соединения:

1) Mn^{+2}

2) Cr^{+2}

3) Cr^{6+}

4) W^{6+}



2. Применение хрома в качестве защитных покрытий основано на его свойствах:
 - 1) самой высокой твердостью по сравнению со всеми остальными металлами
 - 2) высоким электрическим сопротивлением
 - 3) малой плотностью
 - 4) легкостью прокатки
3. Установите соответствие между металлом и его температурой плавления, °С.

МЕТАЛЛ	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ
А) Cr	1) 1875
Б) Mo	2) 2610
	3) 3380

ОТВЕТ: А – ..., Б – ...
4. Вещества, с которыми реагирует свежесажженный гидроксид марганца (IV), проявляя амфотерный характер:
 - 1) H₂O 2) NaOH 3) NH₃·H₂O 4) HCl
5. Выщелачивание огарка (MoO₃) окислительного обжига молибденитового концентрата проводят раствором аммиака. Объем (м³) 9%-го раствора аммиака (ρ=0,97 г/см³), израсходованный на выщелачивание 100 кг огарка, содержащего 80% MoS₂ равен _____.
6. Верны ли следующие утверждения?
 - А). Соединения подгруппы хрома склонны к образованию пероксосоединений, содержащих пероксидную группировку.
 - Б). Восстановлением перрената аммония водородом можно получить рений.
 - 1) верно только А 3) верны оба суждения
 - 2) верно только Б 4) оба суждения неверны
7. Минерал гюбнерит (MnWO₄) в составе вольфрамита активно реагирует с содой при 800 – 900 °С в присутствии кислорода воздуха. Определите продукты его взаимодействия и напишите уравнения реакции, учитывая образование Mn₃O₄.

Вариант 13

1. Электронная конфигурация атома рения в основном состоянии ...
 - 1) ...7s²7p⁴ 2) ...5d⁵6s² 3) ...6p⁵6s² 4) ...6d⁴7s²
2. Кислотные свойства в ряду кислот: H₂CrO₄ – H₂MoO₄ – H₂WO₄ _____.
3. Установите соответствие между формулой соли и значением pH её раствора:

ФОРМУЛА	pH РАСТВОРА
А) MnCl ₂	1) ≈ 7
Б) K ₂ WO ₄	2) > 7
	3) < 7

ОТВЕТ: А – ..., Б –
4. Продукт осаждения рения из раствора, содержащего перренат-ионы хлоридом калия ...
 - 1) ReCl₄ 2) Re₂O₇ 3) KReO₄ 4) KCl
5. При очистке вольфрамового раствора, содержащего 15г/л тетратиомолибдата натрия от молибдена наблюдалось выделение сероводорода и образование сульфида молибдена (VI). Объем (л) 36 %-ной соляной кислоты (ρ= 1,18 г/см³), пошедший на очистку равен _____.
6. Верны ли следующие утверждения?
 - А). Рений расположен в ряду напряжений за водородом и на воздухе устойчив, однако во влажном воздухе он окислится до рениевой кислоты.
 - Б). Марганцевый ангидрид (VII) при растворении в воде образует марганцовую кислоту, которая устойчива при малой концентрации.
 - 1) верно только А 3) верны оба суждения
 - 2) верно только Б 4) оба суждения неверны

7. Огарок, содержащий MoO_3 , молибдат меди (II) и свинца, сульфат кальция и оксид алюминия нагревают при 950-1100 °С. При этом происходит возгонка MoO_3 . Определите качественный состав остатка после возгонки, с учетом того что молибдат меди полностью разлагается, а молибдат свинца испаряется без разложения.

Вариант 14

- Электронная конфигурация атома марганца в степени окисления (II) ...
1) $\dots 4s^2 4p^5$ 2) $\dots 3d^5 4s^2$ 3) $\dots 3d^5 4s^0$ 4) $\dots 7s^0 7p^5$
- Вещество, способное образовывать гидроксокомплексы _____, растворяясь в _____:
1) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 2) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 3) HCl 4) NaOH
- Установите соответствие между свойствами и веществами при взаимодействии, с которым MnO_2 проявит эти свойства:

СВОЙСТВА	ВЕЩЕСТВА
А) окислительные	1) $\text{PbO}_2 + \text{HNO}_3$
Б) восстановительные	2) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
	3) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

ОТВЕТ: А – ..., Б –
- Металл, устойчивый ко всем кислотам, кроме смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$...
1) Cr 2) Mo 3) W 4) Mn
- Масса ферромарганца, содержащего 65 % марганца, которую можно получить из 395 кг браунита (Mn_2O_3) равна _____ (кг).
- Верны ли следующие утверждения?
 А). Растворы полихроматов имеют кислотную реакцию.
 Б). При пропускании H_2S через раствор молибдатов возможно получение тиосолей.
 1) верно только А 3) верны оба суждения
 2) верно только Б 4) оба суждения неверны
- Сульфат марганца (IV) можно получить при окислении сульфата марганца (II) перманганатом калия в серной кислоте. Напишите соответствующее уравнение реакции.

Вариант 15

- Степень окисления хрома, в которой его гидроксид проявляет основные свойства _____.
- В концентрированной азотной кислоте растворяются:
1) хром 2) марганец 3) рений 4) вольфрам
- Установите соответствие между свойствами и веществами при взаимодействии, с которым Fe_2O_3 проявит эти свойства:

СВОЙСТВА	ВЕЩЕСТВА
А) окислительные	1) NaOH
Б) восстановительные	2) $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$
	3) Al

ОТВЕТ: А – ..., Б –
- Вещество, совместное присутствие которого при добавлении в раствор сульфата хрома(III) **невозможно**:
1) Na_2CO_3 2) MnSO_4 3) NaCl 4) NaNO_3
- Масса гексагидроксохромата (III) натрия, образованная при взаимодействии с 6 моль пероксида водорода составит _____.
- Верны ли следующие утверждения?
 А). Подобие марганца и железа проявляется в образовании солей марганатов и ферратов и труднорастворимых оксидов в низшей степени окисления.
 Б). Оксид Mn_2O_7 по свойствам близок к оксиду Cl_2O_7 , а марганцовая кислота HMnO_4 с HClO_4 .

- 1) верно только А 3) верны оба суждения
 2) верно только Б 4) оба суждения неверны
7. Какие изменения могут произойти в растворе гидроксидов кобальта (II) и железа (II) при пропускании через раствор сернистого газа?

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIII В

Вариант 1

- Элемент, для которого наиболее характерна степень окисления +2 ...
 1) Pt 2) Pd 3) Jr 4) Os
- Формула гидроксида, который на воздухе устойчив ...
 1) Fe(OH)₂ 2) Co(OH)₂ 3) Ni(OH)₂
- Вещество, при взаимодействии с которым оксид палладия (II) проявит основные свойства ...
 1) HNO₃ 2) NaOH 3) NH₃·H₂O 4) Cl₂
- Для перевода иридия в растворимое состояние применяют ...
 1) H₂SO₄(конц.) 3) HNO₃(конц.)
 2) HNO₃+HCl 4) Cl₂+NaCl
- При синтезе тетракарбонила никеля из 25 г никеля получено 70 г его тетракарбонила. Процентное содержание примесей в исходном никеле составит _____.
- Оцените изменения потенциала Co электрода в насыщенном растворе Co(OH)₂, если $IP(\text{Co(OH)}_2) = 4,3 \cdot 10^{-15}$, pH = 2, $E^\circ(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) = -0,28 \text{ В}$.
- На переработку поступил сплав, содержащий иридий и платину. Предложите способы их разделения.

Вариант 2

- Металлы, которые растворяют водород:
 1) железо 2) никель 3) серебро 4) палладий
- Основные характеристики соединений никеля (II):
 1) устойчивость
 2) гидролиз солей сопровождается образованием основной соли
 3) проявляет окислительные свойства
 4) проявляет восстановительные свойства
 5) неустойчивость
- Продукты взаимодействия хлорида железа (III) с избытком роданида калия ...
 1) K₃[Fe(CNS)₆] 3) Fe(CNS)₃
 2) K₄[Fe(CNS)₆] 4) KCl 5) H₂O
- Формула солей, гидролиз которых в водной среде, сопровождается окислительно-восстановительной реакцией:
 1) FeSO₄ 2) Co₂(SO₄)₃ 3) Co(NO₃)₂
- При обработке 80 г сплава никеля с алюминием раствором едкого натра выделилось 28 л водорода (н.у.). Процентное содержание никеля в сплаве составит _____.
- Оцените верность утверждения и приведите контраргументы: если к пластинке из чистого железа, опущенной в разбавленную серную кислоту прикоснуться цинковой палочкой, то наблюдается растворения железной пластинки с бурным выделением водорода.
- Предложите способы разрушения аммиачного комплекса никеля [Ni(NH₃)₄]Cl₂.

Вариант 3

1. Установите соответствие между элементом и характерной для его атома степенью окисления:

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ	СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ
А) железо	1) +2
Б) никель	2) +3
В) платина	3) +4
	4) +6

ОТВЕТ: А – ..., Б – ..., В – ...

2. Для перевода родия в растворимое состояние применяют ...
 1) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ 3) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$
 2) $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 4) $\text{Cl}_2 + \text{NaCl}$
3. Продукт коррозии железа в среде влажного воздуха ...
 1) FeOON 2) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 3) H_2FeO_4
4. Вещества, которые являются реактивом обнаружения катиона Fe (III):
 1) $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 3) KSCN 4) KCN
5. Определите массу гексахлороплатината (IV) водорода, полученного при растворении 100 кг кека, содержащего 0,009 % платины в 2н соляной кислоте в присутствии газообразного хлора ____ кг.
6. *Оцените возможность* изменений в аммиачном растворе кобальта (II) при добавлении к нему 3%-ного раствора перекиси.
7. На переработку поступил золотой сплав, содержащий 30% палладия. *Предложите* способы их разделения.

Вариант 4

1. Установите соответствие между формулой катиона металла и его цветом в растворе:

КАТИОН	ЦВЕТ
А) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$	1) желтый
Б) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	2) зеленый
В) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	3) синий
	4) розовый

ОТВЕТ: А – ..., Б – ..., В –

2. Отличительные свойства соединений никеля (III) от никеля (II):
 1) устойчивость
 2) неустойчивость
 3) образуются при энергичном окислении соединений Ni (II)
 4) окислительные свойства
 5) восстановительные свойства
3. Веществами, с которым кобальт взаимодействует:
 1) H_2O 3) NaOH
 2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$ 4) $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 5) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$
4. Оксиды, проявляющие амфотерные свойства – это:
 1) FeO 2. CoO 3. Fe_2O_3 4) Ir_2O_3 5) PtO_2
5. Масса (г) никеля, которая содержится в 2 кг руды, содержащей 45,5 % миллерита(NiS) равна ____.
6. *Оцените верность утверждения и приведите контраргументы:* при нагревании раствора комплексных хлоридов рутения (III) с нитритом натрия возможно образование комплексных нитритов рутения.
7. *Предложите варианты перевода* в солянокислом растворе комплексного соединения платины (II) в (IV).

Вариант 5

- 1) Металл платиновой группы, для которого наиболее характерна степень окисления +3:
1) Os 2) Ru 3) Ir 4) Rh 5) Pt
- 2) Реагенты, при взаимодействии с которыми железо образует соли железа (+3) с:
1) $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$ 3) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$
2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$ 4) NaOH
- 3) Сумма коэффициентов сокращенно ионного уравнения взаимодействия сероводородной кислоты с раствором хлорида кобальта (II) равна ____.
- 4) Продукты взаимодействия осмия с раствором щелочи в присутствии KClO :
1) K_2OsO_4 2) KClO_3 3) KCl 4) H_2O 5) OsO_4
- 5) Потеря металла (%) при травлении 14 кг стального листа серной кислотой, если образовалось 830 г соли составит ____.
- 6) *Оцените верность утверждения и приведите контраргументы:* гидролизуемость хлорида железа (II) значительно меньше, чем метаферрита калия, так как в последнем случае заряд атома железа больше.
- 7) Какие изменения могут произойти при спекании рутения в щелочной смеси с пероксидом натрия и последующим выщелачиванием спека в соляной кислоте? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

Вариант 6

1. Установите последовательность усиления окислительных свойств гидроксидов:
1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 2) $\text{Co}(\text{OH})_3$ 3) $\text{Ni}(\text{OH})_3$
2. Соли железа (II) образуются при взаимодействии железа с:
1) $\text{HNO}_{3(\text{разб.})}$ 3) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$
2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})}$ 4) NaOH
3. Оксиды, которые при взаимодействии с соляной кислотой проявляют окислительные свойства:
1) RuO_4 2) FeO 3) Ni_2O_3 4) CoO
4. Установите соответствие между формулой соединения и его свойством, которое оно проявляет:

ФОРМУЛА	СВОЙСТВО
А) NiO	1) основной
Б) $\text{Pt}(\text{OH})_4$	2) амфотерный
В) OsO_4	3) кислотный
	4) безразличный

ОТВЕТ: А – ..., Б – ..., В –
5. На очистку поступил 100 кг чека, содержащего 5 % палладия. При его хлорировании в соляной кислоте образовался тетрахлоропалладат (II) водорода, масса (кг) которого составила ____.
6. *Оцените возможность выделения* кислорода в щелочной среде при восстановлении-гексацианоферрата (III) калия до гексацианоферрата (II) калия.
7. *Предложите варианты выделения иридия из раствора соли* $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. Обоснуйте ответ соответствующим уравнением реакции.

Вариант 7

1. Соединения железа, которые встречаются в природе:
1) Fe_2O_3 2) Fe_3O_4 3) $(\text{FeOH})_2\text{CO}_3$ 4) FeS_2
2. Для предохранения железа от коррозии его:
1) покрывают масляными красками
2) проводят лужение
3) проводят цинкование
4) проводят хромирование
3. Вещества, с которыми палладий образует более устойчивые комплексные соединения:

- ### Вариант 8

- [illegible]

- ОТВЕТ: А – ..., Б – ..., В –

- ### Вариант 9

-

6. *Оцените возможность изменения* цвета раствора при нагревании соли гексахлоропалладата (IV) калия от красного до красно-коричневого (PdCl_2) и выделение хлора.
7. Никель получают электролитическим рафинированием черного никеля. При этом в электролит переходит медь, которая способна восстанавливаться на катоде. Предложите способы выхода из данной ситуации.

Вариант 10

1. Формула соли, при гидролизе которой протекает окислительно-восстановительный процесс ...
 1) FeCl_2 2) CoCl_2 3) NiCl_2
2. В царской водке растворимы:
 1) Pt 2) Pd 3) Rh 4) Co 5) Os 6) Ir
3. Свежеосажденный гидроксид палладия (II) взаимодействует с ...
 1) соляной кислотой
 2) раствором щелочи
 3) царской водкой
 4) металлической медью
4. Формула и название соли, образующейся при растворении сульфата кобальта (II) _____.
5. Образец чугуна массой 10,9 г растворили в серной кислоте. Массовая доля углерода в чугуне, если объем выделившегося водорода составил 4,2 л (н.у.) равна ____.
6. *Оцените возможность* растворения родия в 0,01M растворе соляной кислоты с образованием $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в присутствии и без кислорода воздуха.
7. Поверхность палладиевого слитка содержит примеси меди. *Предложите способы очистки* палладия от меди.

Вариант 11

1. Химическая формула халькопирита _____.
2. Укажите последовательность увеличения окислительных свойств:
 1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 2) $\text{Ni}(\text{OH})_3$
 3) $\text{Co}(\text{OH})_3$
3. Вещество, которое образуется при растворении $\text{Pd}(\text{OH})_2$ в аммиаке:
 1) PdN 2) $\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 3) $\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
4. Соль, при растворении которой протекает гидролиз и по катиону и аниону:
 1) хлорид железа (II) 3) хлорид кобальта (II)
 2) сульфид железа (III) 4) сульфид никеля (II)
5. После обработки сероводородом 2 л 1 M раствора хлорида никеля образовалось 140 г осадка. Количество никеля (г) прореагировало _____.
6. *Оценить возможность* электрохимической коррозии Fe с образованием FeS в растворе, содержащем $C_M(\text{H}_2\text{S}) = 0,01\text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,01\text{M}$.
7. Никель получают электролизом сульфатного раствора, содержащего медь, платину, палладий, никель, серебро. Предложите способы очистки раствора от примесей.

Вариант 12

1. Никель, железо, кобальт высокой чистоты можно получить:
 1) термическим разложением карбониллов
 2) зонной плавкой
 3) дистилляцией
 4) электролитическим рафинированием
2. Металлический иридий взаимодействует с:
 1) $\text{HCl} + \text{O}_2$ 3) $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$



- 2) $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ 4) HNO_3 5) $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
3. Укажите последовательность увеличения степени гидролиза солей:
 1) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 3) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
 2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 4) $\text{Co}(\text{OH})_2$
4. Ферраты возможно получить при взаимодействии веществ:
 1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$
 2) $\text{Fe} + \text{KClO} + \text{K}_2\text{CO}_3$
 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH}$
 4) $\text{Fe} + \text{HCl}$
5. Масса газа, образовавшегося при смешивании водных растворов $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 , если масса выпавшего осадка 9,8 г равна _____.
6. Оцените возможность осаждения родия из солянокислых растворов ($\text{pH} = 1$) в степени окисления Rh(III) гидразином (N_2H_4).
7. Рассмотрите варианты удаления железа и меди из осадка, содержащего платину и родий.

Вариант 13

1. Электронная формула атома никеля в степени окисления +2...
 1) $\dots 4s^2 3d^8$ 2) $\dots 4s^2 3d^6$ 3) $\dots 4s^2 3d^6$ 4) $\dots 4s^2 3d^7$
2. В ряду соединений $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – $\text{Co}(\text{OH})_2$ – $\text{Ni}(\text{OH})_2$ усиливаются свойства:
 1) основные 3) окислительные
 2) кислотные 4) восстановительные
3. При взаимодействии RuO_4 соляной кислотой образуются:
 1) $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$ 2) H_2O 3) RuCl_3 4) Cl_2
4. Установите соответствие между формулой гидроксида и кислотно-основными свойствами:
 А) Fe_2O_3 1) амфотерный
 Б) Ir_2O_3 2) основной
 В) OsO_4 3) кислотный
 4) безразличный
- ОТВЕТ: А– ..., Б– ..., В–
5. Шлам, содержащий никель и платиновые металлы обработали 20%-ным раствором соляной кислоты (плотностью 1,1 г/мл). Объем (л) соляной кислоты, который потребуется для растворения 54 г шлама составит _____.
6. Оцените возможность протекания ОВР с участием следующих окислительно-восстановительных пар: $\text{OsCl}_6^{3-}|\text{Os}$, H^+ , $\text{E}^\circ = +0,71 \text{ В}$; $\text{O}_2|\text{OH}^-$, $\text{E}^\circ = 0,40 \text{ В}$. Напишите молекулярное уравнение процесса.
7. Рассмотрите варианты выделения/разделения благородных металлов из концентрата, содержащего платину, палладий.

Вариант 14

1. Конц. серную кислоту перевозят в сосудах, изготовленных из:
 1) железа 2) хрома 3) кобальта 4) никеля
2. Тип гибридизации комплексообразователя, если комплекс состава $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{KF}$ парамагнитен, имеет четыре неспаренных электрона _____.
3. Найдите ошибку и обоснуйте свой ответ:
 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-} + 4\text{NH}_3 = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{NO}_2^-$
 $[\text{PdCl}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- = [\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{Cl}^-$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Fe}^{2+}$
 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 2\text{OH}^-$
4. Установите соответствие между химической формулой и названием минерала:
 А) FeS_2 1) пирит
 Б) CoAsS 2) кобальтовый блеск
 В) NiS 3) миллерит

4) никелин

ОТВЕТ: А – ..., Б– ..., В–

- Никель получают электролитическим рафинированием. Количество электричества (кул), затраченное на получение 50 г продукта, выделившегося на катоде при электролизе водного раствора сульфата никеля на Ni электродах _____. Выход по току равен 85 %.
- Оцените возможность электрохимической коррозии родия, если $\text{RuO}_2|\text{Ru}$, OH^- , $E^\circ = -0,25 \text{ В}$; $\text{O}_2|\text{OH}^-$, $E^\circ = 0,40 \text{ В}$. Напишите молекулярное уравнение процесса.
- При механической обработке платиновой проволоки ее заразили железом. Найдите эффективный способ очистки платины от железа.

Вариант 15

- Химический состав минерала «красный железняк» _____.
- Свежеосажденный гидроксид никеля (II) взаимодействует:
 - с разб. HCl
 - с насыщенным р-ром NH_3
 - с конц. р-ром NaOH
 - с р-ром Na_2SO_3
- Уравнения, отражающие получение черного порошка металлической платины:
 - $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] \xrightarrow{\text{Т}} \dots\dots$
 - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{FeSO}_4 + \text{KOH} = \dots$
 - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{ZnCl}_2 = \dots$
 - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \dots$
- Формула комплексного соединения типа неэлектролита, которое образуется при действии аммиака на раствор соли тетрахлоропалладата (II) калия _____.
- Эквивалент восстановителя в реакции, протекающей в щелочной среде (KOH) между хлоридом железа (III) и бромом равен _____.
- Оценить возможность электрохимической коррозии Pt с образованием PtS в растворе, содержащем $C_M(\text{H}_2\text{S})=0,01\text{М}$; $[\text{H}^+] = 0,001 \text{ М}$.
- Рассмотрите варианты селективного разделения палладия, серебра и меди из азотно-кислого раствора, поступившего на переработку.

СЛОВАРЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕРМИНОВ

Аффинаж (фр. *affinage*, от *affiner* – очищать) – металлургический процесс получения высокочистых металлов путём отделения от них загрязняющих примесей.

Взвесь, или **суспензия** (лат. *suspensio*, буквально – подвешивание) – смесь веществ, где твёрдое вещество распределено в виде мельчайших частиц в жидком веществе во взвешенном (неосевшем) состоянии.

Выщелачивание (иногда – варка), перевод в раствор (обычно водный) одного или нескольких компонентов твёрдого вещества с помощью водного или органического растворителя, часто при участии газов – окислителей или восстановителей.

Гидрометаллургия – это выделение металлов из руд, концентратов и отходов производства с помощью водных растворов различных веществ (химических реагентов).

Карботермическое восстановление – это высокотемпературный процесс взаимодействия соединений металла с углеродом, приводящий к получению свободного металла.

Кек (от англ. *sake* – затвердевать) – слой твёрдых частиц, остающийся на фильтрующей поверхности после фильтрации суспензий.

Конденсат – продукт конденсации газа или пара.

Концентрат – продукт обогащения руды, содержащий один или нескольких ценных минералов.

Хвосты – это часть пустой породы, которая отделяется в процессе обогащения.

Металлургический процесс – совокупность методов (технологических процессов) добычи и производства металла. Металлургические процессы подразделяются на три основных категории: *гидрометаллургические*, *пирометаллургические* и *электрометаллургические*. Основная цель металлургических процессов – получение металлов без примесей (более высокой чистоты).

Обжиг – высокотемпературная термическая обработка материалов или изделий с целью изменения (стабилизации) их фазового и химического состава и/или повышения прочности и кажущейся плотности, снижения пористости. Обжиг руды или рудных концентратов – операция подготовки рудных материалов к последующему переделу (обогащению, окучкованию, плавке), осуществляемая в целях изменения их физических свойств и химического состава, перевода полезных компонентов в извлекаемую форму, удаления примесей.

Обогащение полезных ископаемых [mineral concentration] – комплекс процессов первичной переработки твёрдого минерального сырья с целью выделения продуктов для дальнейшей химической и металлургической переработки или использования. Относятся процессы, в которых происходит разделение минералов без изменения их химического состава, структуры или агрегатного состояния. В результате обогащения получаются два основных продукта: концентрат и хвосты, направляемые в отвал.

Огарок [matte, residue] – конечный продукт окислительного обжига руд и концентратов для удаления примесей или придания технологических свойств, облегчения извлечения ценных компонентов.

Осадок – твёрдое вещество, выделяющееся в виде частиц из раствора в результате химической реакции, упаривания, отстаивания

Осаждение [precipitation] – способ выделения одного или нескольких компонентов раствора переводом их в малорастворимые соединения.

Пирометаллургия – совокупность металлургических процессов, протекающих при высоких температурах. Это отрасль металлургии, связанная с получением и очищением металлов и металлических сплавов при высоких температурах. К пирометаллургическим относят процессы агломерации, плавки, обжига, рафинирования.



Плавка [heat, melt; melting] – процесс переработки материалов (руд, концентратов, металлов и др.) с полным расплавлением шихты и разделением расплава обычно на 2 слоя (металл и шлак, металл и штейн).

Примеси [impurities] – химические элементы, которые не вводятся в металл или сплав специально и присутствуют в нем в небольших количествах.

Пу́льпа (англ. *pulp, slurry*; нем. *Trübe f, Pulpe f*) – смесь твёрдых частиц и жидкости, негустая неоднородная система.

Рафинирование (нем. *raffinieren*, от фр. *raffiner* – очищать) – очистка чего-либо от посторонних примесей.

Руда – вид полезных ископаемых, природное минеральное образование, содержащее соединения полезных компонентов (минералов, металлов) в концентрациях, делающих извлечение этих минералов экономически целесообразным.

Спекание – процесс получения твёрдых и пористых материалов (изделий) из мелких порошкообразных или пылевидных материалов при повышенных температурах.

Сплав – макроскопически однородный металлический материал, состоящий из смеси двух или большего числа химических элементов с преобладанием металлических компонентов.

Фильтрование [filtration] – процесс разделения суспензий или аэрозолей, т.е. дисперсных систем, состоящих из твердых частиц и жидкости, с использованием пористых перегородок (фильтров), через которые пропускают суспензию.

Флотация (фр. *flottation* – плавать) – процесс разделения мелких твёрдых частиц (главным образом, минералов), основанный на различии их в смачиваемости водой.

Флюс (от нем. *Flur* – поток) [fluxes] – материал, применяемый в металлургических процессах для образования и регулирования состава шлака в соответствии с требованиями к его физическим и химическим свойствам (добавка к концентрату для улучшения условий плавки).

Шихта (нем. *Schicht*) – смесь исходных материалов, а в некоторых случаях и топлива в определённой пропорции, подлежащая переработке в металлургических, химических и других агрегатах. В состав металлургических шихт обычно входят исходное или обогащённое рудное сырьё, сырьё с флюсами и оборотными материалами.

Шлак (от нем. *Schlacke*) – металлургический, расплав (после затвердевания – камневидное или стекловидное вещество), покрывающий поверхность жидкого металла при металлургических процессах – плавке сырья, обработке расплавленных промежуточных продуктов и рафинировании металлов. Представляет собой сплав оксидов переменного состава; главные компоненты шлака: SiO_2 , CaO , FeO , MgO , Al_2O_3 и (реже) ZnO . В зависимости от состава бывают основными, кислыми и нейтральными. Шлаки очищают металл от нежелательных примесей, предохраняют металл от вредного воздействия газовой среды печи.

Штейн (нем. *Stein*, буквально – камень) – промежуточный или побочный продукт в цветной металлургии, сплав сульфидов железа и цветных металлов переменного химического состава. Расплавленный штейн отделяется при плавке от шлака и образует отдельный слой, расположенный под ним. Штейн – основной продукт, в который переходят медь, никель и кобальт при плавке медного и никелевого сульфидного сырья. В штейне, как правило, аккумулируются имеющиеся в сырье благородные и сопутствующие металлы.

Экстра́кция (от лат. *extraho* – извлекаю) – метод вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (*экстрагента*). Для извлечения из раствора применяются растворители, не смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе.

Электрoлиз – физико-химический процесс, который возникает при прохождении электрического тока через раствор либо расплав электролита и состоящий в выделении на *электродах* составных частей растворённых веществ или других веществ.

Электроды – проводники, соединённые с полюсами источника электрической энергии.

Электролит – вещество, расплав или раствор которого проводит электрический ток, вследствие диссоциации его на ионы. К ним относят растворы кислот, солей и оснований.

Электрометаллургия – методы получения металлов, основанные на электролизе, т. е. выделении металлов из растворов или расплавов их соединений при пропускании через них постоянного электрического тока.