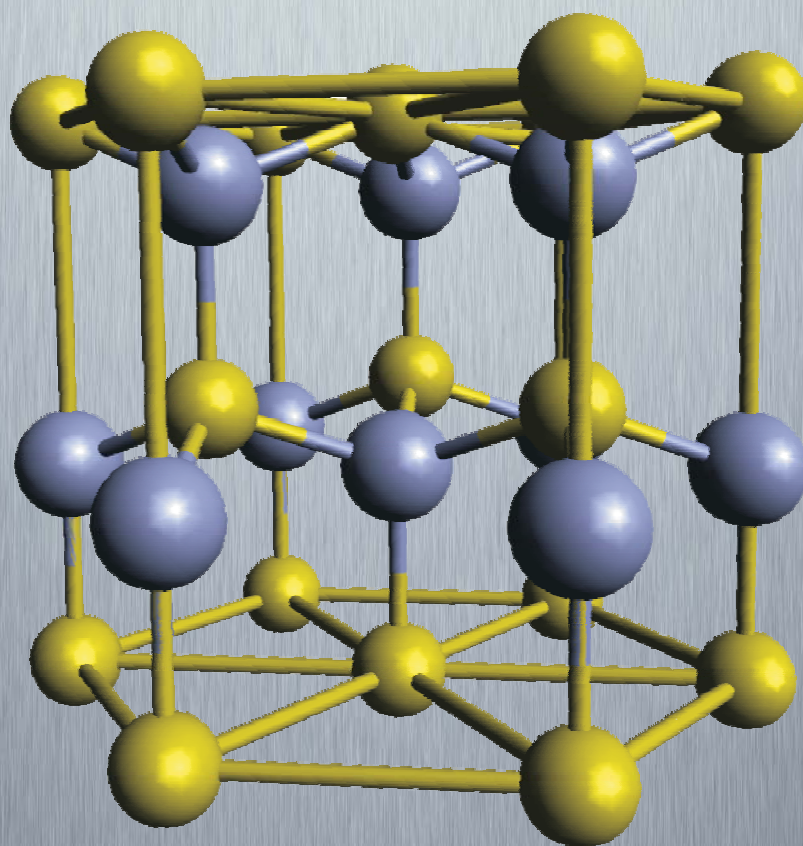


Г. В. Харина, С. В. Анахов

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**



**Екатеринбург
РГПУ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации ФГАОУ ВО
«Российский государственный профессионально-педагогический университет»

Г. В. Харина, С. В. Анахов

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Учебное пособие

© ФГАОУ ВО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет», 2019

ISBN 978-5-8050-0666-2

Екатеринбург
РГППУ
2019

УДК 546.3:669.018.29(075.8)(0.034.2)

ББК К243-106.4я73-1я045

X20

Авторы: Г. В. Харина (гл. 2–14); С. В. Анахов (введение, гл. 1, заключение)

Харина, Галина Валерьевна.

X20 Химические свойства конструкционных металлов и сплавов [Электронный ресурс]: учебное пособие / Г. В. Харина, С. В. Анахов. Екатеринбург: Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2019. 152 с. Режим доступа: <http://elar.rsvpu.ru/978-5-8050-0666-2>.
ISBN 978-5-8050-0666-2

Рассмотрены физико-химические свойства металлов, способы их получения, области применения. Приведены сведения о современных конструкционных материалах. Особое внимание уделено повышению прочностных свойств и коррозионной стойкости металлов и сплавов.

Пособие предназначено для студентов всех форм обучения направлений подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям), 22.03.02 Metallurgy, 13.03.02 Электроэнергетика и электротехника, а также для тех, кто интересуется вопросами химии металлов.

Рецензенты: доктор химических наук Е. В. Русинова (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»), доктор физико-математических наук А. С. Борухович (ФГАОУ ВО «Российский государственный профессионально-педагогический университет»)

Системные требования: Windows XP/2003; программа для чтения pdf-файлов Adobe Acrobat Reader

Учебное издание

Редактор О. В. Половникова; компьютерная верстка А. В. Кебель

Утверждено постановлением редакционно-издательского совета университета

Подписано к использованию 29.03.19. Текстовое (символьное) издание (2,92 Мб)

Издательство Российского государственного профессионально-педагогического университета.
Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11

Оглавление

Введение.....	7
1. Общая характеристика металлов.....	8
1.1. Физические свойства металлов.....	9
1.2. Типы кристаллических решеток.....	12
1.3. Характеристика химических свойств металлов.....	14
1.3.1. Восстановительная способность	14
1.3.2. Отношение металлов к кислотам	18
1.4. Металлические сплавы	19
1.5. Распространение в природе и способы получения металлов.....	23
Вопросы для самоконтроля.....	25
2. Металлы IA и IIA групп	27
2.1. Легкие конструкционные материалы.....	27
2.2. Общая характеристика s-металлов.....	27
2.3. Распространение в природе и способы получения s-металлов	30
2.4. Химические свойства s-металлов.....	31
2.4.1. Взаимодействие с простыми веществами	31
2.4.2. Взаимодействие с водой и кислотами.....	33
2.4.3. Свойства соединений s-элементов	34
2.5. Применение магния и бериллия	38
Вопросы для самоконтроля.....	40
3. Металлы IIIA группы.....	41
3.1. Общая характеристика металлов IIIA группы	41
3.2. Распространение в природе и способы получения.....	43
3.3. Свойства металлов IIIA группы.....	45
3.4. Свойства соединений алюминия	47
3.5. Применение металлов IIIA группы и их соединений.....	48
Вопросы для самоконтроля.....	51
4. Металлы IVA группы.....	52
4.1. Общая характеристика металлов IVA группы	52
4.2. Распространение в природе и способы получения.....	54
4.3. Химические свойства.....	54
4.4. Соединения металлов IVA группы.....	57
4.5. Применение металлов подгруппы германия и их соединений	59
Вопросы для самоконтроля.....	61

5. Переходные металлы	62
5.1. Физические и химические свойства d-элементов	63
5.3. Комплексные соединения.....	65
Вопросы для самоконтроля	70
6. Металлы IB группы.....	71
6.1. Общая характеристика металлов подгруппы меди	71
6.2. Распространение в природе и способы получения.....	73
6.3. Химические свойства металлов IB группы	74
6.4. Свойства соединений подгруппы меди	75
6.5. Применение металлов подгруппы меди	77
Вопросы для самоконтроля	78
7. Металлы IIB группы	79
7.1. Общая характеристика металлов подгруппы цинка.....	79
7.2. Распространение в природе и способы получения.....	81
7.3. Химические свойства металлов IIB группы.....	81
7.4. Свойства соединений металлов IIB группы.	83
7.5. Применение металлов IIB группы и их соединений	85
Вопросы для самоконтроля	86
8. Металлы IIIB группы	87
8.1. Общая характеристика металлов подгруппы скандия и редко- земельных элементов	87
8.2. Распространение в природе и способы получения.....	89
8.3. Химические свойства металлов подгруппы скандия и РЗМ	90
8.4. Применение скандия и РЗМ.....	91
Вопросы для самоконтроля	92
9. Металлы IVB группы.....	93
9.1. Общая характеристика металлов подгруппы титана.....	93
9.2. Распространение в природе и способы получения.....	94
9.3. Химические свойства титана	95
9.4. Соединения титана, циркония и гафния	97
9.5. Применение металлов подгруппы титана	98
Вопросы для самоконтроля.....	100
10. Металлы VB группы	101
10.1. Общая характеристика металлов подгруппы ванадия	101
10.2. Распространение в природе и способы получения.....	102

10.3. Химические свойства металлов подгруппы ванадия	103
10.4. Применение металлов подгруппы ванадия и их соединений.....	106
Вопросы для самоконтроля.....	107
11. Металлы VIB группы.....	108
11.1. Общая характеристика металлов подгруппы хрома.....	108
11.2. Распространение в природе и способы получения.....	110
11.3. Химические свойства металлов подгруппы хрома.....	110
11.4. Соединения элементов подгруппы хрома	112
11.4.1. Соединения хрома (III)	113
11.4.2. Соединения хрома (VI).....	114
11.4.3. Другие соединения хрома, молибдена, вольфрама	115
11.5. Применение металлов подгруппы хрома и их соединений	116
Вопросы для самоконтроля.....	117
12. Металлы VIIB группы.....	118
12.1. Общая характеристика металлов подгруппы марганца	118
12.2. Распространение в природе и способы получения.....	119
12.3. Химические свойства марганца и его аналогов	120
12.4. Соединения марганца	121
12.4.1. Соединения марганца (II).....	122
12.4.2. Соединения марганца (IV)	123
12.4.3. Соединения марганца (VI)	124
12.4.4. Соединения марганца (VII).....	125
12.5. Применение металлов подгруппы марганца и их соединений	127
Вопросы для самоконтроля.....	128
13. Металлы VIIIB группы	129
13.1. Общая характеристика элементов VIIIB группы.....	129
13.2. Распространение в природе и способы получения.....	131
13.3. Химические свойства элементов семейства железа	132
13.4. Соединения металлов семейства железа	134
13.4.1. Соединения двухвалентных металлов	134
13.4.2. Соединения трехвалентных металлов.....	136
13.4.3. Качественные реакции на ионы железа.....	138
13.5. Применение металлов VIIIB группы	138
Вопросы для самоконтроля.....	140
14. Коррозия. Механизмы протекания.....	141
14.1. Основные понятия.....	141

14.2. Виды коррозии по характеру коррозионных поражений	143
14.3. Механизмы протекания коррозии	145
14.3.1. Механизм электрохимической коррозии.....	145
14.3.2. Виды электрохимической коррозии.....	147
14.4. Способы защиты металлов от коррозии	148
Вопросы для самоконтроля.....	149
Заключение	151
Библиографический список.....	152

Введение

Человек в XXI в. живет в высокотехнологичном обществе, основанном на использовании различных машин, механизмов и сооружений. Необходимые для их изготовления материалы принято называть конструкционными.

Металлы – наиболее широко используемый класс конструкционных материалов, применение которых наряду с неметаллами и композитами позволяет решать почти любые технологические задачи. К металлам (название происходит от лат. *metallum* – шахта, рудник, копь) принято относить элементы, обладающие характерными металлическими свойствами (высокой тепло- и электропроводностью, повышенной пластичностью и т. д.).

Так как из конструкционных материалов изготавливаются детали, воспринимающие силовую нагрузку, их определяющими параметрами являются механические свойства (в отличие, например, от технических материалов – оптических, изоляционных, смазочных, лакокрасочных, декоративных, абразивных и др.). Грамотный выбор нужного металла должен опираться на знание его свойств и способов применения, основываться на изучении физики и химии металлов.

Настоящее учебное пособие делает акцент на более подробном рассмотрении химии элементов с учетом их физико-химических свойств. В пособии также представлены основные способы получения современных конструкционных металлов, области их настоящего и перспективного применения. Отдельное внимание уделено теории коррозии и защите металлов от воздействия влаги.

Авторы надеются, что компактно и доступно изложенный материал учебного пособия поможет студентам в организации самостоятельной и практической работы при изучении важнейших свойств металлов и сплавов. Для закрепления и проверки усвоения информации в конце каждой главы приведены вопросы для самоконтроля.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Число элементов, проявляющих свойства металлов, гораздо больше по сравнению с числом элементов, характеризующихся неметаллическими свойствами. Металлы расположены в I и II группах Периодической системы Д. И. Менделеева, а также образуют побочные подгруппы III–VIII групп. Ряд элементов проявляет амфотерные свойства (амфотерность – двойственность, способность некоторых соединений в зависимости от условий демонстрировать как кислотные, так и основные свойства).

Металлические свойства элементов определяются способностью атомов при взаимодействии с атомами других элементов частично или полностью смещать к ним электронные облака или «отдавать» электроны, т. е. проявлять при взаимодействии восстановительные свойства.

К самым активным металлам относятся элементы, обладающие:

- низкой энергией ионизации;
- большим радиусом атома;
- малым числом внешних электронов;
- небольшим значением электроотрицательности.

По мере заполнения внешнего энергетического уровня электронами их число на валентном уровне атомов элементов растет, а радиус атомов уменьшается, поэтому в большей степени проявляется склонность атомов к присоединению, а не к отдаче электронов. В связи с этим в периоде при движении слева направо металлические свойства элементов постепенно уменьшаются, а неметаллические – увеличиваются.

Имея большой радиус атома, металлы характеризуются, как было сказано выше, сравнительно низкими значениями энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности. Эти особенности влияют на преобладание у металлов восстановительных свойств, т. е. способности их атомов отдавать электроны. Ярче всего восстановительные свойства выражены у атомов металлов I и II групп главных подгрупп или у *s*-элементов. Самым сильным восстановителем является франций, а в водной среде – литий, выделяющийся за счет более высокого значения энергии гидратации образующихся катионов металла.

Число элементов, проявляющих металлические свойства, внутри периодов возрастает по мере увеличения номера периода. Так, во втором периоде это два элемента, в третьем – три, в четвертом – тринадцать и т. д.

В Периодической таблице металлические элементы отделены от неметаллических диагональной линией, проходящей от бора к астату. Вдоль этой границы располагаются элементы, одновременно проявляющие свойства и металлов, и неметаллов. К ним относятся бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма, теллур и астат, которые называются *полуметаллами* или *металлоидами*. Таким образом, внутри каждого периода имеется «пограничная зона», где располагается элемент, имеющий двойственные свойства. Соответственно переход от типичного металла к типичному неметаллу в периоде происходит постепенно.

Начиная с 3-го периода у атомов появляются новые подуровни. Поэтому увеличивается число свободных орбиталей и, следовательно, возрастает между атомами количество связей, способствующих образованию сложных молекул, таких как комплексные соединения. В комплексных соединениях связь чаще всего образуется по донорно-акцепторному механизму. В роли акцептора, как правило, выступает положительно заряженный ион металла. Практически все элементы могут исполнять роль комплексообразователя, но наибольшее число комплексных соединений характерно для *d*-элементов 4-, 5- и 6-го периодов системы. Следовательно, элементы побочных подгрупп (В) более склонны к комплексообразованию, чем элементы главных подгрупп (А).

1.1. Физические свойства металлов

Почти все металлы, за исключением франция и ртути, в стандартных условиях находятся в твердом состоянии. При нагревании до определенной температуры они плавятся, а при еще более высоких температурах переходят в газообразное состояние.

Твердость металлов, а также их температура плавления обусловлены прочностью пространственной кристаллической решетки. Самые мягкие – щелочные металлы, которые легко режутся ножом. Наиболее твердые – металлы VIВ группы, особенно хром; по твердости он приближается к алмазу и режет стекло.

Изменение температуры плавления можно проследить по таблице Д. И. Менделеева: каждый период начинается с металла, имеющего очень низкий показатель. По мере увеличения заряда ядра атома температура плавления растет и достигает максимума в группе хрома, где находится самый тугоплавкий металл – вольфрам (3390 °С). Далее она снижается

и достигает минимума в подгруппе цинка, где находится самый легкоплавкий металл – ртуть ($-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$). Металлы, температуры плавления которых выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, называют *тугоплавкими*, а ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – *легкоплавкими*.

Металлический блеск является следствием отражения световых лучей, а его интенсивность определяется долей поглощаемого света. Большинство металлов почти полностью отражают свет всех длин волн спектра, в связи с чем имеют белый или серый цвет. Наиболее ярко блестят палладий и серебро. Некоторые металлы (медь, золото, цезий) поглощают зеленый или голубой свет сильнее, чем свет других длин волн, поэтому окрашены в желтый или красный цвета.

В мелкораздробленном состоянии многие металлы теряют блеск. Например, железо, платина, хром становятся черного или серого цвета, тогда как алюминий и магний в порошкообразном состоянии продолжают блестеть. Интенсивность блеска зависит от доли поглощенного света: чем меньше света поглощает металл, тем более интенсивным будет блеск.

Все металлы полностью отражают радиоволны, что используется для обнаружения различных металлических объектов с помощью радиоволн (радиолокация).

Теплота сублимации – это характеристика, представляющая собой энергию, необходимую для перевода определенной массы металла в парообразное состояние. Теплота сублимации является мерой прочности связи в кристаллической решетке металла. В каждом периоде таблицы Д. И. Менделеева с увеличением порядкового номера теплота сублимации возрастает и достигает максимума для металлов подгруппы хрома, затем снижается до минимального значения в подгруппе цинка. Характер изменения значений теплоты сублимации в побочных подгруппах аналогичен изменению температур плавления и кипения металлов.

Электропроводность обусловлена присутствием в металле свободных электронов, которые направленно перемещаются при наложении электрического тока. Металлы – проводники 1-го рода, поскольку проводят электрический ток без изменений своей структуры. При нагревании электропроводность уменьшается, так как усиливается колебательное движение ионов, что затрудняет движение электронов. При охлаждении же электропроводность возрастает. Вблизи абсолютного нуля она стремится к бесконечности – это так называемое явление сверхпроводимости.

Теплопроводность – это свойство металлов, обеспечиваемое взаимодействием электронов проводимости с ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Теплопроводность связана с электропроводностью: у металлов с высокой электропроводностью теплопроводность так же высока.

Пластичность металлов представляет собой легкость деформации, особенно проявляющуюся при высоких температурах. Обусловлена она тем, что под внешним воздействием одни слои в кристаллах легко перемещаются (скользят) относительно других без разрыва. Благодаря этому большинство металлов прокатывается в листы, вытягивается в проволоку, поддается ковке, прессованию и т. д. Наиболее пластичны золото, серебро и медь. Механически прочные металлы деформируются только под воздействием больших нагрузок.

Плотность – это критерий, лежащий в основе разделения металлов на *легкие* и *тяжелые*. Металлы, плотность которых меньше 5 г/см^3 , условно принято называть легкими, а более 5 г/см^3 – тяжелыми. Самый легкий из металлов – литий (плотность $0,53 \text{ г/см}^3$), а самый тяжелый – осмий (плотность $22,6 \text{ г/см}^3$). К легким относятся щелочные, щелочноземельные металлы, а также бериллий, алюминий, скандий, иттрий и титан, а к тяжелым – все остальные.

Плотность металлов связана с температурой их плавления. Легкие металлы обычно самые легкоплавкие, например, цезий с плотностью $1,87 \text{ г/см}^3$ плавится при температуре $+28^\circ\text{C}$, а вольфрам с плотностью 19 г/см^3 имеет температуру плавления, равную $+3380^\circ\text{C}$.

Фотоэлектрический эффект – это свойство металлов выбрасывать электроны с поверхности под действием электромагнитных волн, что обусловлено слабой связью валентных электронов с ядром. Чем слабее эта связь, тем меньше энергии необходимо для отрыва электрона. Именно поэтому в щелочных металлах фотоэлектрический эффект выражен сильнее.

На границе раздела двух металлов возникает *контактная разность потенциалов*, вызванная различной концентрацией электронов проводимости и разной работой выхода электронов у соприкасающихся поверхностей.

Полиморфизм – это явление существования металла в разных формах в твердом состоянии, или способность принимать различные кристаллические формы. Полиморфные модификации отличаются как внутренней структурой, так и физическими свойствами. Например, у железа известны

α -, β -, γ -формы. Модификация α -железа устойчива при низких температурах, β - – при более высоких.

Магнитные свойства присущи фактически всем металлам, поскольку они являются магнетиками – веществами, изменяющими или приобретающими магнитный момент под действием внешнего (стороннего) магнитного поля. Мерой измерения магнитных свойств металлов служат следующие величины: остаточная индукция, коэрцитивная сила и магнитная проницаемость (магнитная восприимчивость).

Металлы по магнитным свойствам могут быть разделены на три основные группы:

- диамагнетики – выталкиваются из магнитного поля и ослабляют его;
- парамагнетики – втягиваются магнитным полем, незначительно усиливая его;
- ферромагнетики – усиливают магнитное поле на порядки величин.

К диамагнетикам относятся такие металлы, как медь, серебро, золото, кремний, бериллий и металлы подгруппы цинка, галлия, германия. Им свойственна отрицательная магнитная восприимчивость, поскольку под действием внешнего магнитного поля в них возникает намагниченность, направленная ему навстречу. Парамагнетики – металлы с небольшой положительной восприимчивостью (в основном щелочные и щелочноземельные), которые намагничиваются в направлении внешнего поля. Ферромагнетики включают металлы, обладающие высокой магнитной восприимчивостью – это железо, кобальт, никель. Есть металлы и сплавы, которые не принадлежат трем упомянутым группам: антиферромагнетики (ряд редкоземельных металлов), ферриты (соединения оксида железа) и т. д.

Металлы, применяемые в технике, подразделяются на черные (железо и его сплавы), цветные (все остальные, включая магний и алюминий), драгоценные (золото, платина, палладий, иридий), редкие (цирконий, иттрий, лантан, церий и др.).

1.2. Типы кристаллических решеток

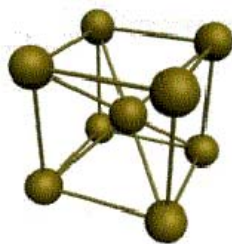
Все металлы в твердом состоянии представляют собой кристаллы. Кристалл – это совокупность атомов, расположенных в пространстве не хаотично, а в геометрически правильной последовательности. Пространственное расположение атомов и образует кристаллическую решетку.

В узлах пространственной кристаллической решетки металла правильно расположены положительно заряженные ионы, а между ними перемещаются свободные электроны – электронный газ. Переходя от одного катиона к другому, они осуществляют связь между ионами и превращают кристалл металла в единое целое. Эта связь, называемая металлической, возникает между атомами металлов за счет перекрывания электронных облаков внешних электронов. Металлическая связь отличается от неполярной ковалентной связи своей ненаправленностью. В кристалле металлического типа электроны не закреплены между двумя атомами, а принадлежат всем атомам данного кристалла, т. е. делокализованы. К особенности структуры металлических кристаллов относятся большие координационные числа – $8\div 12$, которым соответствует высокая плотность упаковки.

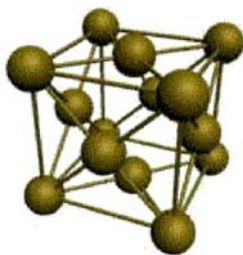
Кристаллическая решетка каждого металла состоит из положительно заряженных ионов одинакового размера, расположенных в кристалле по принципу наиболее плотной упаковки шаров одинакового диаметра.

Различают три основных типа упаковки, или кристаллической решетки.

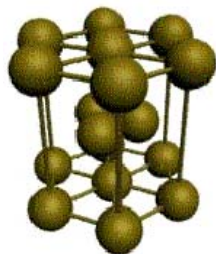
1. *Объемноцентрированная кубическая решетка* с координационным числом, равным 8 (натрий, калий, барий). Атомы металла расположены в вершинах куба, а один – в центре объема. Плотность упаковки шарообразными ионами в этом случае составляет 68 %.



2. *Гранецентрированная кубическая решетка* с координационным числом, равным 12 (алюминий, медь, серебро). Атомы металла расположены в вершинах куба и в центре каждой грани. Плотность упаковки – 74 %.



3. *Гексагональная решетка* с координационным числом 12 (магний, цинк, кадмий). Атомы металла расположены в вершинах и центре шестигранных оснований призмы, а еще три – в ее средней плоскости. Плотность упаковки – 74 %.



Из-за неодинаковой плотности атомов в различных направлениях кристалла наблюдаются разные свойства. Это явление, получившее название *анизотропия*, характерно для одиночных кристаллов – монокристаллов. Однако большинство металлов в обычных условиях имеют поликристаллическое строение, т. е. состоят из значительного числа кристаллов, или зерен, каждое из которых анизотропно. Разная ориентировка отдельных зерен приводит к усреднению свойств поликристаллического металла.

Особенности кристаллических решеток обуславливают характерные физические свойства металлов.

1.3. Характеристика химических свойств металлов

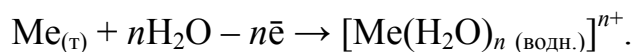
1.3.1. Восстановительная способность

Все металлы в свободном состоянии – восстановители, поэтому в соединениях их степени окисления всегда положительны. Химическая активность металлов, т. е. их способность отдавать электроны, может быть охарактеризована с помощью двух величин: энергии ионизации и стандартного электродного потенциала. Различие между этими величинами заключается в том, что энергия ионизации влияет на процесс отрыва электрона от атомов металлов в газовой фазе, а электродные потенциалы изменяют свойства металлов в растворах.

Энергия ионизации ($E_{\text{и}}$) – энергия, необходимая для удаления электрона из изолированного атома на бесконечно большое расстояние:



Электродный потенциал (E^0) количественно характеризует способность металла отдавать электроны в растворе, т. е. его восстановительные свойства:



Интенсивность взаимодействия металлов с элементарными окислителями определяется не только энергией ионизации атома металла, но и энергией сродства к электрону, и энергией диссоциации молекулярного окислителя. Последнее служит объяснением более легкого окисления металлов галогенами, чем кислородом или азотом, обладающими высокими значениями сродства к электрону.

Внутри каждого периода таблицы Д. И. Менделеева при движении слева направо энергия ионизации повышается: наименьшей энергией характеризуется щелочной металл, а наибольшей – благородный газ. Тогда как в пределах одной группы с возрастанием заряда ядра энергия ионизации, наоборот, уменьшается, так как радиус атома увеличивается, а притяжение электрона к ядру ослабевает. Следовательно, в периоде восстановительная способность атомов элементов уменьшается, а в группе увеличивается.

Все металлы окисляются *фтором* и могут окисляться *хлором*. Большинство из них, кроме золота и платины, окисляются *бромом* в кислой среде. Продуктами такого взаимодействия являются высшие галиды металлов.

С *кислородом* металлы взаимодействуют менее энергично, что объясняется высоким значением энергии диссоциации его молекулы. Продуктами такого взаимодействия являются, как правило, оксиды, хотя в некоторых случаях возможно образование пероксидов.

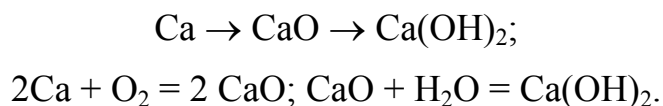
С *азотом* многие металлы вообще не взаимодействуют. Лишь некоторые, способные гореть в атмосфере азота, образуют нитриды. Такая устойчивость обусловлена высокой энергией диссоциации молекулы азота. Атомарный же азот легко взаимодействует со многими металлами с образованием нитридов.

С *серой* почти все металлы взаимодействуют при нагревании. Особенно легко они реагируют на расплавленную серу. Продуктами такого взаимодействия являются сульфиды металлов.

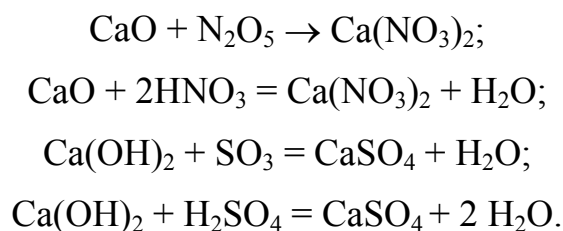
С *водородом* активные металлы взаимодействуют с образованием гидридов. Легкость перехода атомов металлов в гидратированные ионы зависит не только от химической активности металла, но и от энергии гидратации его иона.

Сравним свойства двух металлов: лития и цезия. Оба они относятся к *s*-элементам I группы, но литий находится во втором периоде, а цезий – в шестом. Поскольку радиус атома цезия больше, чем радиус атома лития, то энергия ионизации лития (5,39 эВ) больше, чем цезия (3,89 эВ). Ионы лития лучше гидратируются, благодаря чему в водных растворах он является более сильным восстановителем. А вот в твердом виде наиболее активным металлом и эффективным восстановителем становится цезий.

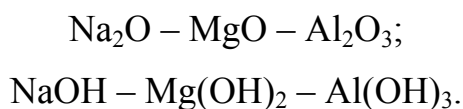
Металлы при взаимодействии с кислородом (прямым или косвенным) образуют основные оксиды, гидроксиды которых проявляют основные свойства: металл (Me) → основной оксид (Me_xO_y) → гидроксид или [Me(OH)_x] основание. Например:



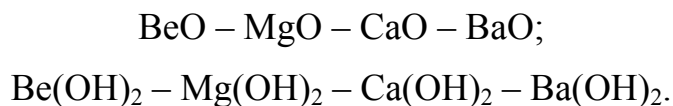
Оксид и гидроксид кальция проявляют основные свойства, поэтому могут взаимодействовать с кислотными оксидами и с кислотами:



В периоде основные свойства оксидов и гидроксидов уменьшаются:

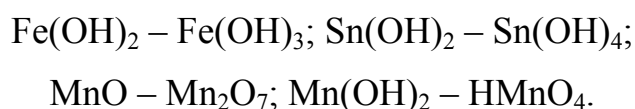


В группе основные свойства соединений увеличиваются:



Если металл может образовывать соединения с разными степенями окисления, то свойства соединений будут зависеть от степени окисления элемента.

С возрастанием степени окисления металла основные свойства соединений уменьшаются, а кислотные свойства увеличиваются:



Взаимодействие металлов с водородными соединениями зависит от агрегатного состояния водородного соединения и от температуры. В основном галогенводороды реагируют с металлами при высокой температуре. При этом образуются соответствующие галиды металлов и выделяется водород:

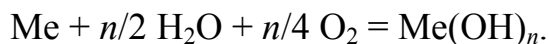


С активными металлами данная реакция протекает при обычной температуре.

Взаимодействие металлов с водой определяется их активностью. Активные металлы вытесняют водород из воды при комнатной температуре:



Действие воды на металлы усиливается в присутствии кислорода. Если малоактивные металлы в обычных условиях с водой не взаимодействуют, то в присутствии растворенного кислорода достаточно легко окисляются:



Сероводород (H_2S) взаимодействует с металлами преимущественно при высоких температурах с выделением водорода и образованием сульфидов, а в случае активных металлов – гидросульфидов.

Газообразный аммиак (NH_3) действует на металлы также при высоких температурах, образуя при этом нитриды или гидронитриды (амиды) металлов. Однако жидкий аммиак активными металлами разлагается:



Образование пассивных пленок. Взаимодействие многих металлов с фтором, хлором, бромом и кислородом тормозится пассивными пленками. Они образуются на поверхности металла и имеют особую структуру, благодаря которой обладают такими свойствами как прочность, высокая плотность, инертность и т. д. Наибольшая склонность к пассивации отличает алюминий, бериллий и *d*-металлы: титан, хром, железо.

Токсичность. Пыль и пары многих металлов являются токсичными. Примером могут служить бериллий, ртуть, свинец, кадмий, серебро, никель, таллий, радий, индий и т. д. Степень токсичности определяется значением предельно допустимой концентрации (ПДК). Так, для бериллия $\text{ПДК} = 10^{-3} \text{ мг/м}^3$, для таллия – 10^{-1} мг/м^3 .

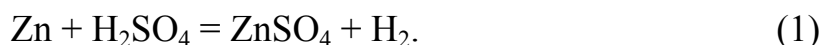
Комплексообразование. Большинство металлов являются комплексообразователями за счет вакантных (свободных) орбиталей: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Способность к комплексообразованию возрастает с увеличением заряда иона-комплексообразователя и уменьшением его радиуса.

1.3.2. Отношение металлов к кислотам

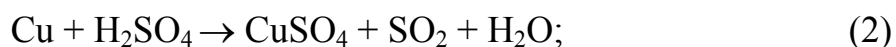
Взаимодействие с серной кислотой – H_2SO_4

1. *Разбавленная H_2SO_4 .* Окислителем в разбавленной серной кислоте является ион водорода H^+ . Следовательно, в реакцию могут вступать металлы, чей стандартный электродный потенциал меньше, чем у водорода ($E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{H}}^0 = 0$):

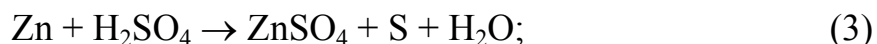


2. *Концентрированная H_2SO_4 .* Окислителем в этом случае является атом серы со степенью окисления +6 – S^{+6} . В зависимости от активности металла реакция может быть разной:

- металлы низкой активности ($E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{H}}^0$) восстанавливают серную кислоту до диоксида серы:



- металлы средней активности, для которых справедливо соотношение $E_{\text{Mn}}^0 = -1,05 \leq E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{H}}^0$, восстанавливают серу серной кислоты до простого вещества:



- металлы высокой активности ($E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{Mn}}^0$) вытесняют из серной кислоты сероводород, в котором степень окисления серы минимальна и равна – 2:



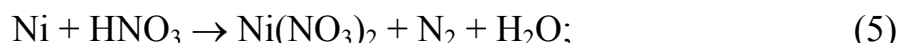
Взаимодействие с азотной кислотой – HNO_3

1. *Разбавленная HNO_3 .* Окислителем в азотной кислоте всегда является атом N^{+5} , поэтому при взаимодействии с металлами из нее никогда не выделяется водород. Возможны три варианта взаимодействия металлов разной активности с разбавленной HNO_3 :

- металлы низкой активности ($E_{\text{Me}}^0 > E_{\text{H}}^0$) способны восстанавливать азот азотной кислоты до степени окисления +2:



• металлы средней активности ($E_{\text{Mn}}^0 = -1,05 \leq E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{H}}^0$) восстанавливают азотную кислоту до простого вещества N_2 (или до закиси азота N_2O):



• металлы высокой активности ($E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{Mn}}^0$) способны восстановить азот азотной кислоты до минимальной степени окисления -3 :



2. *Концентрированная HNO_3 .* В этом случае различают лишь два варианта взаимодействия с металлами:

• металлы низкой активности ($E_{\text{Me}}^0 > E_{\text{H}}^0$) восстанавливают азотную кислоту до диоксида азота NO_2 , в котором степень окисления азота равна $+4$:



• активные металлы ($E_{\text{Me}}^0 < E_{\text{H}}^0$) при растворении в концентрированной кислоте выделяют из нее оксид азота (II):



Такие металлы, как Fe, Al, Cr, Ti не взаимодействуют с концентрированной HNO_3 вследствие явления пассивации.

Разложение нитратов металлов разной активности. От активности металла зависит состав продуктов разложения солей азотной кислоты. Возможны три варианта термического разложения нитратов металлов разной активности:

1) стоящие в ряду напряжений до Mg при разложении образуют соответствующие нитриты и кислород: $\text{MeNO}_3 \rightarrow \text{MeNO}_2 + \text{O}_2$;

2) расположенные в ряду напряжений в диапазоне «Mg – Cu» разлагаются с образованием соответствующих оксидов, диоксида азота и кислорода: $\text{MeNO}_3 \rightarrow \text{MeO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$;

3) находящиеся в ряду напряжений после Cu разлагаются с выделением металла в виде простого вещества, диоксида азота и кислорода: $\text{MeNO}_3 \rightarrow \text{Me} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$.

1.4. Металлические сплавы

В твердом состоянии металлы практически не взаимодействуют друг с другом, однако в расплавленном состоянии могут иметь место и растворение, и взаимодействие. Различные расплавленные металлы в большинстве

случаев смешиваются друг с другом в любых соотношениях, образуя жидкие однородные системы. В отдельных случаях наблюдается неполная взаимная растворимость. Например, расплавленные цинк и свинец при смешивании образуют двухслойную жидкую систему, фазы которой представляют собой растворы цинка в свинце и свинца в цинке.

Отличительные признаки смешанных металлических расплавов проявляются в процессе их кристаллизации при охлаждении в некотором температурном интервале. Система при этом затвердевает, образуя металлический сплав.

Металлические сплавы – это вещества, обладающие свойствами металлов и состоящие из двух и более компонентов, из которых хотя бы один является металлом.

Природа затвердевших сплавов зависит от отношения друг к другу составляющих их компонентов. При сходстве кристаллических решеток они взаимно растворимы друг в друге даже в твердом состоянии. Из их расплавов при охлаждении кристаллизуются *твердые растворы*, представляющие собой кристаллы с решетками, в узлах которых попеременно располагаются ионы составляющих металлов, например, медь – серебро. При близости параметров кристаллических решеток составляющих металлов наблюдается их неограниченная растворимость друг в друге, т. е. могут образовываться твердые растворы с любым содержанием исходных веществ. Системы с полной взаимной растворимостью – это *непрерывные твердые растворы*: Ag – Au, Ni – Co, Cu – Ni, Mo – W.

Твердые растворы металлов обладают свойствами, качественно напоминающими свойства индивидуальных металлов, но количественно отличающимися от них в зависимости от состава. Например, латунь (сплав Cu – Zn) имеет прочность на разрыв, которая в 3 раза больше, чем у меди и в 6 раз, чем у цинка, а нержавеющая сталь (сплав Fe – Cr – Ni) устойчива в разбавленной H_2SO_4 , тогда как чистый металл Fe в ней растворяется.

Среди компонентов твердого раствора различают металл-растворитель и растворенный металл. Растворителем считается металл, сохраняющий свою кристаллическую решетку при образовании раствора, и содержание которого в растворе должно быть не меньше определенного значения. Ионы растворяемого металла постепенно замещают в кристаллической решетке ионы металла-растворителя (*растворы замещения*) или располагаются между ними (*растворы внедрения*). В том случае, когда различные металлы с близкими кристаллическими решетками способны образовывать твердые растворы в любых количественных соотношениях, отли-

чить растворенный металл от металла-растворителя нет возможности: приходится считать, что они взаимно растворяют друг друга.

Ионы растворенного металла изменяют средние размеры элементарной ячейки металла-растворителя. При образовании твердых растворов замещения параметры решетки изменяются в зависимости от разности ионных диаметров растворенного металла и растворителя. При образовании твердых растворов внедрения параметры решетки увеличиваются, так как размеры ионов растворенного металла больше межионных промежутков, в которых они располагаются.

Однако чаще всего растворимость твердых металлов друг в друге ограничена, т. е. в твердой фазе содержание одного из металлов не может превысить некий предел. В этом случае при полном затвердевании расплава из двух металлов образуется неоднородный сплав, состоящий из двух твердых фаз, одна из которых представляет собой *насыщенный раствор* первого металла во втором, а другая – насыщенный раствор второго металла в первом. Иногда растворимость настолько ничтожна, что отдельные твердые фазы образовавшегося сплава можно считать состоящими практически из индивидуальных металлов.

Многие металлы, взаимно растворимые в расплавленном состоянии, при охлаждении образуют смесь кристаллов с различной кристаллической решеткой. Температура плавления ($T_{пл}$) такой смеси меньше $T_{пл}$ отдельных компонентов.

Состав, имеющий минимальную $T_{пл}$, называется *эвтектикой*. Эвтектический сплав состоит из мельчайших кристаллов индивидуальных компонентов. Его образуют металлы очень близкие по природе, но существенно отличающиеся по типу кристаллической решетки, например, Pb – Sn, Pb – Sb, Cd – Bi, Sn – Zn. Эвтектические сплавы имеют высокую твердость и прочность.

В некоторых случаях при взаимодействии двух металлов образуются химические соединения, именуемые *интерметаллидами*. Большинство этих соединений устойчивы только в твердом состоянии, так как их формульный состав не соответствует классическим представлениям о валентности элементов, например, $TiBe_{12}$. Очень часто интерметаллиды имеют переменный состав, так как в твердом состоянии способны растворяться в металлах и других интерметаллических соединениях.

Интерметаллиды представляют собой соединения с металлической связью между входящими в их состав атомами. Термическая прочность таких соединений невысока: большинство из них при плавлении частично или полностью разлагается.

Интерметаллические соединения выглядят как металлоподобные вещества. Однако типичные для металлов физические свойства у интерметаллидов проявляются слабее. Обычно у них и электропроводность меньше, чем у компонента с низшей электрической проводимостью, и теплопроводность, и блеск, и пластичность существенно уступают соответствующим элементарным металлам. По химическим же свойствам интерметаллиды им подобны. Некоторые сравнительно прочные интерметаллические соединения в расплавленном состоянии могут подвергаться электролизу, причем на катоде выделяется более активный металл, на аноде – менее активный.

Металлические сплавы можно получить разными способами. Например, спеканием, суть которого заключается в том, что при высокой температуре и под большим давлением в смеси порошкообразных металлов осуществляется их взаимная диффузия.

Другой способ получения металлических сплавов – электролиз смеси электролитов, при котором на катоде одновременно восстанавливаются ионы двух или более металлов.

Кроме того, металлические сплавы образуются при *возгонке* нескольких металлов, когда из смеси паров происходит одновременная конденсация, сопровождающаяся взаимной диффузией компонентов друг в друга.

Композиционные материалы. Композиты получают путем объемного сочетания химически разнородных компонентов при сохранении между ними границы раздела. Свойства композитов существенно отличаются от свойств входящих в них компонентов.

Композиты состоят из основы (матрицы) и добавок (порошки, волокна, стружка). В качестве основы используют металлы, керамику, полимеры.

1. Если основой служат металлы, то добавками могут быть металлические нитевидные кристаллы, неорганические волокна и порошки: Al_2O_3 , SiO_2 и т. д.

2. Если основой является керамика, то добавками выступают металлы. Например, основа – Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , ZrO_2 и т. д., добавки – Mo , W , Ta , Ni , Co . Такие композиты называются керамико-металлическими материалами (*керметами*).

Композиты характеризуются высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, благодаря чему их используют в качестве конструкционных материалов, контактов, подшипников, инструментов и т. д.

1.5. Распространение в природе и способы получения металлов

Значительная часть металлов находится в земной коре в виде различных соединений, и только малоактивные (благородные) встречаются в свободном или самородном состоянии.

Содержание наиболее распространенных металлов в земной коре можно представить следующим образом (масс. %): алюминий – 8,45; железо – 4,4; кальций – 3,3; натрий – 2,6; калий – 2,5; магний – 2,1; титан – 0,61.

Из природных соединений металлов в большей степени распространены оксиды, входящие в состав горных пород, и сульфиды (железа, никеля, меди, цинка и др.). Встречаются также фториды и хлориды – преимущественно щелочных и щелочноземельных металлов. Некоторые металлы присутствуют в виде солей кислородсодержащих кислот (карбонаты, силикаты, сульфаты, фосфаты и т. д.).

Главным источником получения металлов являются *руды* – скопления металлосодержащих минералов, входящих в состав горных пород. Металлы в составе руд находятся в окисленном состоянии, поэтому основным способом их получения является процесс восстановления. Если в руде содержатся разные металлы, ее подвергают расщеплению на отдельные соединения металлов путем химической обработки. Так, при воздействии на полиметаллические руды хлора (в присутствии восстановителя) образуются хлориды нескольких металлов, которые благодаря разной летучести могут быть отделены друг от друга и от непрохлорированной части руды. Чистые хлориды ряда металлов восстанавливают активными металлами до свободных металлов.

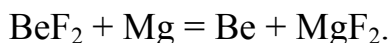
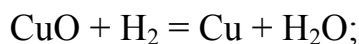
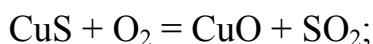
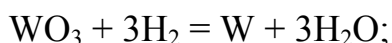
Иногда сложные полиметаллические руды с целью получения сложных сплавов подвергают восстановлению без предварительного разделения. Поскольку они бывают загрязнены так называемой пустой породой, которая затрудняет восстановление, то процессу получения металла предшествует очистка руды или ее обогащение механическими, химическими, физико-химическими и другими методами. Из физико-химических наибольшее распространение получил метод флотации, основанный на различной смачиваемости водой частиц смеси различных материалов.

Чистые оксиды металлов легче и удобнее поддаются процессу восстановления. В связи с этим водные оксиды обезвоживают, а сульфидные руды переводят в оксидные путем окислительного обжига.

Руды с небольшим содержанием металлов подвергают гидрометаллургической переработке водными растворами кислот или щелочей. При этом соединения некоторых металлов переходят в раствор.

Таким образом, наиболее распространенными способами получения металлов являются пирометаллургия и гидрометаллургия.

1. **Пирометаллургия** – восстановление металлов, при котором в качестве восстановителей используют углерод (*карботермия*), водород, металлы-восстановители (*металлотермия*):

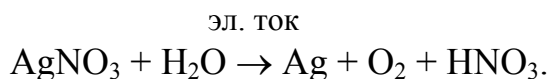


Если при восстановлении соединений металлов используется алюминий, метод получения называется *алюмотермией*. Алюмотермические методы применяют при извлечении из оксидов тугоплавких металлов (ванадий, хром, молибден и др.). Иногда в качестве восстановителя требуется магний. Метод *магнийтермии* нашел применение при получении титана, циркония, тантала из хлоридов этих металлов.

Углерод по своей восстановительной активности уступает многим металлам. Тем не менее, карботермия имеет широкое распространение при восстановлении металлов малой активности (медь) и средней (железо, цинк, свинец).

2. **Гидрометаллургия** – восстановление металлов, протекающее из водных растворов их солей при обычной температуре. При этом восстанавливаемый металл находится в мелкораздробленном состоянии. В качестве восстановителей используют активные металлы.

3. **Электрометаллургия** – процесс получения металлов под воздействием постоянного электрического тока, протекающего через раствор или расплав соли металла:



Электролизом водных растворов получают сравнительно малоактивные металлы (медь, серебро, никель и т. д.). А электролизом расплавов солей – высокоактивные (щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий).

Получение чистых металлов. Некоторые отрасли промышленности и техники нуждаются в металлах особой чистоты. Например, они востребованы при конструировании ядерных реакторов, в электронной и медицинской технике. Особо чистые металлы отличаются по своим физическим свойствам от обычных. Такие свойства, как пластичность, электро- и теплопроводность, а также сопротивление коррозии у чистых металлов имеют более высокие значения.

В настоящее время проблема получения чистых и сверхчистых металлов решается разными способами.

1. **Электролитическое рафинирование** – процесс электролиза с использованием чернового металла в качестве анода (активного). При пропускании постоянного электрического тока через электролит черновой металл окисляется (растворяется), а на катоде, изготовленном из чистого металла, из раствора (расплава) восстанавливается (осаждается) металл.

2. **Термическая диссоциация летучих соединений** – очистка, основанная на способности некоторых соединений металлов разлагаться при высокой температуре. Например, йодиды титана и циркония, являясь летучими соединениями, при повышении температуры разлагаются на чистый металл и йод.

3. **Зонная плавка** – процесс, основанный на различной степени растворимости примесей в твердом и расплавленном состояниях. Через зону с высокой температурой медленно продвигают стержень из очищаемого металла. По мере продвижения расплавленная область, где собираются все примеси, постепенно перемещается в конец стержня, который входит в горячую зону последним. Операцию повторяют многократно, каждый раз механически отделяя от чистого металла конец стержня, содержащий примеси.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем причина высокой теплопроводности и электропроводности металлов?

2. Какие параметры являются критериями оценки восстановительной активности металлов? Как они изменяются в группе и периоде?

3. Почему химическую активность металла оценивают в одних случаях с помощью энергии ионизации, а в других с помощью электродного потенциала?

4. Что такое пассивация металла? Какие металлы характеризуются склонностью к пассивации?

5. Чем обусловлены высокая пластичность металлов и их металлический блеск?

6. Каковы наиболее распространенные способы получения металлов? Приведите примеры.

7. В чем сущность электролитического рафинирования металлов? Приведите примеры.

8. Какие параметры являются критериями оценки восстановительной активности металлов?

2. МЕТАЛЛЫ IA И IIA ГРУПП

2.1. Легкие конструкционные материалы

Большинство металлов, используемых в машиностроении в качестве конструкционных, характеризуются высокой плотностью. Вместе с тем в современной технике существует проблема снижения массы машин, приходящейся на единицу получаемой или применяемой мощности. Ее решение связано с поиском конструкционных материалов с высокой удельной прочностью (отношением сопротивления материала на разрыв к его плотности). При этом они должны обладать еще и хорошей пластичностью, и малой плотностью. Последнее особенно актуально для самолетостроения, судостроения, космического аппаратостроения и т. д.

Перечисленным требованиям отвечают некоторые легкие металлы, характеризующиеся достаточно высокой активностью, обусловленной большим радиусом атома и, следовательно, удаленностью валентных электронов от ядра.

Щелочные металлы как наиболее активные элементы IA группы Периодической системы Д. И. Менделеева, безусловно, не могут использоваться в качестве конструкционных материалов, в отличие от металлов IIA группы, имеющих меньший радиус атома и невысокую химическую активность.

Особенно легкими и химически стойкими в IIA группе являются два элемента – **магний** и **бериллий**. В третьей группе легких металлов три – **алюминий**, **скандий** и **иттрий**, в четвертой – только **титан**. Именно эти элементы и востребованы в качестве конструкционных материалов с заданными свойствами.

2.2. Общая характеристика s-металлов

В Периодической таблице s-элементы расположены в IA и IIA группах. Элементы I группы называются щелочными металлами, элементы II (кальций, стронций, барий и радий) – щелочноземельными. Элементы IA и IIA групп характеризуются сходными свойствами, так как имеют одно-

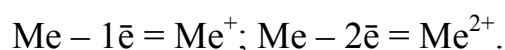
типное строение не только валентного слоя (табл. 1), но и предвнешней электронной оболочки (за исключением лития и бериллия).

Таблица 1

Свойства *s*-элементов IА группы

Элемент	Валент- ные элек- троны	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$E_{\text{и}}, \text{В}$ $\text{Me}^0 - e^- \rightarrow \text{Me}^+$	$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0, \text{В}$
Литий	$2s^1$	180	1330	0,155	5,39	-3,01
Натрий	$3s^1$	98	892	0,189	5,14	-2,71
Калий	$4s^1$	64	760	0,236	4,34	-2,92
Рубидий	$5s^1$	39	688	0,248	4,18	-2,92
Цезий	$6s^1$	29	690	0,268	3,89	-2,92

Атомы щелочных металлов имеют на внешнем энергетическом уровне один электрон, атомы элементов второй группы – два электрона, которые атомами *s*-элементов легко теряются. При этом образуются катионы Me^+ и Me^{2+} , имеющие устойчивую электронную конфигурацию, соответствующую атомам благородных газов:



С ростом радиуса атома в группах *s*-элементов связь валентных электронов с ядром ослабевает, следовательно, энергия ионизации уменьшается, а химическая активность увеличивается. Элементы главных подгрупп I и II группы являются типичными металлами: обладая ярко выраженными восстановительными свойствами, они очень активны.

У *s*-элементов II группы заряд ядра на единицу больше, чем у *s*-элементов I, а радиус – меньше, из-за чего внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Поэтому *s*-элементы II группы имеют более высокие энергии ионизации и меньшую химическую активность по сравнению с щелочными металлами. Меньшая химическая активность *s*-элементов II группы обуславливается и большей прочностью их кристаллической решетки. Из-за высокой химической активности *s*-элементы в природе в свободном виде не встречаются.

В свободном состоянии металлы IA группы характеризуются:

- низкими температурами плавления и кипения;
- высокой электрической проводимостью;
- малой твердостью и плотностью;
- неустойчивостью к коррозии.

Все металлы имеют серебристо-белую окраску. Но на воздухе блеск сохраняют только бериллий и магний, а остальные покрываются пленкой из оксидов, сульфидов, карбонатов и т. д. Щелочные и щелочноземельные металлы окрашивают пламя в характерные цвета. Это свойство широко используется в аналитической химии и пиротехнике.

Литий из-за аномально низкой плотности, малого радиуса атома и более высокой температуры плавления по своим металлохимическим свойствам сильно отличается от своих аналогов – элементов IA группы. Так, его сплавление с другими металлами IA группы приводит к расслоению. В отличие от других металлов IA группы, он не дает интерметаллических соединений с металлами подгруппы меди, а с алюминием, напротив, образует интерметаллиды, в то время как другие щелочные металлы не смешиваются с алюминием в расплавленном состоянии.

Натрий не создает непрерывных твердых растворов с другими щелочными металлами и этим подобен литию.

Металлы подгруппы калия образуют между собой непрерывные твердые растворы.

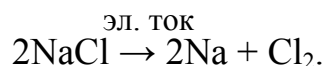
Бериллий не смешивается с магнием в расплавленном состоянии и не дает непрерывных твердых растворов ни с одним из элементов таблицы Д. И. Менделеева. Со многими металлами он образует различные интерметаллические соединения.

Магний в расплавленном и твердом состояниях хорошо растворяет водород и со многими металлами побочных подгрупп дает ограниченные твердые растворы. Он плохо растворяется в переходных металлах и не образует с ними металлы. Однако щелочные, щелочноземельные, благородные металлы и металлы подгруппы цинка создают с магнием металлиды.

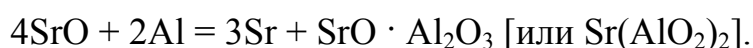
Металлы подгруппы кальция вследствие близости физико-химических свойств образуют между собой непрерывные твердые растворы. Щелочноземельные металлы с *s*- и *p*-металлами и металлами подгруппы цинка создают металлиды.

2.3. Распространение в природе и способы получения s-металлов

В свободном виде металлы IA и IIA групп не встречаются. Получают их путем электролиза расплавов солей, как правило, хлоридов:



Такие металлы, как калий, рубидий, цезий, стронций и барий можно получить алюмотермическим методом:



Содержание магния в земной коре составляет 2,1 мас.%, бериллия – $3,8 \cdot 10^{-4}$ мас.%.

Наиболее распространенными природными соединениями магния являются: магнезит (MgCO_3), доломит ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), кизерит ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), оливин ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$), карналлит ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), каинит ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), тальк ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$), бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ионы магния содержатся и в морской воде, придавая ей горький вкус.

Магний обычно получают электролизом расплава смеси предварительно обезвоженных хлоридов магния и калия. Обезвоживание хлорида магния часто осложняется его гидролизом, поэтому процесс происходит в атмосфере хлороводорода. Из других методов извлечения магния можно отметить его восстановление: из магнезита или доломита – карбидом кальция, кремнием; из оксида магния – углем в электропечах. Сверхчистый магний получают в результате перегонки технического металла в вакууме.

Бериллий входит в состав минералов: берилла, или аквамарина ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) и хризоберилла, или александрита (BeAl_2O_4). Многие бериллийсодержащие минералы относятся к драгоценным камням.

Для получения бериллия природный минерал, например берилл, спекают с гексафторосиликатом натрия. При этом образуется растворимый в воде тетрафторобериллат натрия Na_2BeF_4 , который перерабатывают сначала в оксид бериллия, а затем – в хлорид бериллия, после чего из расплава электролизом выделяют бериллий.

2.4. Химические свойства s-металлов

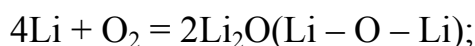
Несмотря на общность свойств *s*-элементов первой группы, литий, а в некоторой степени и натрий, отличаются от других щелочных металлов. Это связано с существенным различием радиусов их атомов и строением предвнешнего электронного слоя. По той же причине в ПА группе свойства магния и особенно бериллия в значительной степени выделяются на фоне остальных щелочноземельных металлов.

Кроме того, кальций, стронций и барий имеют свободные *d*-орбитали, близкие по энергии к *ns*-орбиталям. Радиус атома бериллия намного меньше радиуса атомов остальных *s*-элементов, а энергия ионизации значительно выше. Бериллий является амфотерным элементом и по свойствам напоминает алюминий (диагональная периодичность).

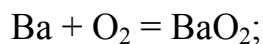
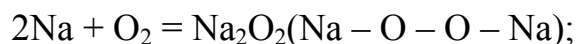
2.4.1. Взаимодействие с простыми веществами

Большинство *s*-элементов хранят в закрытых сосудах под слоем керосина, так как они легко окисляются на воздухе. При взаимодействии с кислородом *s*-элементы образуют оксиды трех видов:

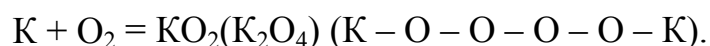
а) *нормальные оксиды* дают литий, бериллий, леопний, кальций и стронций:



б) *пероксиды* создают натрий и барий:

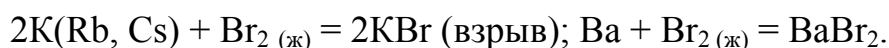
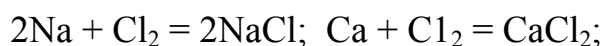


в) *надпероксиды (супероксиды)* образуют калий, рубидий и цезий:

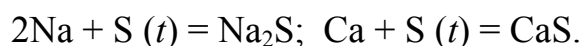


Рубидий и цезий воспламеняются при комнатной температуре, натрий и калий – только при нагревании. Бериллий на воздухе покрывается оксидной пленкой (BeO), которая защищает металл от дальнейшего разрушения.

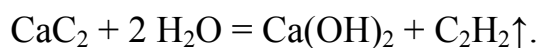
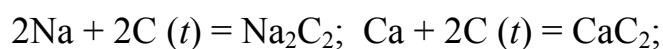
Все *s*-элементы энергично взаимодействуют с галогенами:



С серой и другими неметаллами эти металлы взаимодействуют при нагревании. При взаимодействии с серой получают соли – *сульфиды*:



При нагревании с углеродом образуются *карбиды* металлов. Карбид кальция используют для получения *ацетилена*:



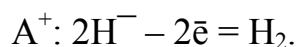
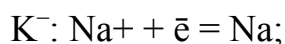
С азотом без нагревания взаимодействует только литий. Остальные *s*-элементы вступают с ним в реакцию при нагревании, в результате чего получают *нитриды* металлов – неустойчивые вещества, легко разлагающиеся водой с выделением аммиака:



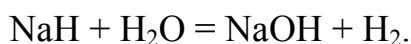
Металлы IA и IIA групп могут взаимодействовать с водородом с образованием *гидридов* металлов. При контактировании с активными металлами водород выступает в роли окислителя:



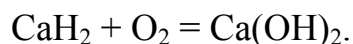
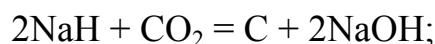
Связь в таких гидридах преимущественно ионная (ионные гидриды). Водород в них имеет степень окисления 1, поэтому гидриды металлов являются сильными восстановителями ($E_{\text{H}_2/\text{H}^-}^0 = -2,24 \text{ В}$). Гидриды щелочных металлов по внешнему виду и физическим свойствам напоминают *галогениды* соответствующих металлов и называются *солеобразными*. При электролизе гидридов водород выделяется на аноде:



Гидриды разлагаются водой с образованием водорода:

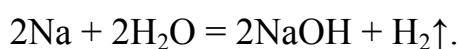


Так как гидриды сильные восстановители, то при взаимодействии с ними даже диоксид углерода играет роль окислителя:



2.4.2. Взаимодействие с водой и кислотами

Все *s*-элементы I группы энергично взаимодействуют с водой. Интенсивность этого процесса усиливается в ряду «Li – Cs». Рубидий и цезий реагируют с водой, вызывая взрыв:



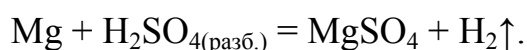
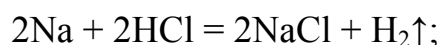
Менее активно с водой реагируют *s*-элементы IIА группы. Бериллий не взаимодействует совсем за счет образования на его поверхности защитной оксидной пленки BeO (так же, как и алюминий).

Магний тоже медленно реагирует на воду из-за малорастворимого *гидроксида* магния, образующегося на поверхности металла.

Остальные *s*-элементы IIА группы вытесняют водород из воды при комнатной температуре:



Все металлы IA и IIА групп вследствие своей высокой химической активности легко растворяются в разбавленных кислотах:



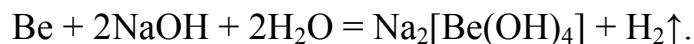
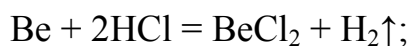
При контактировании металлов с концентрированной серной кислотой окислителем является сера. А поскольку металлы очень активны, то восстановление серы в серной кислоте идет до низшей степени окисления, т. е. до H₂S:



Взаимодействие металлов с азотной кислотой зависит от степени ее разбавления и активности металла:

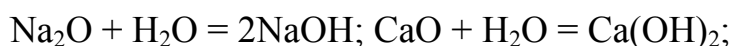


Бериллий концентрированными серной и азотной кислотами пассивируется. Из всех *s*-элементов он один обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в кислотах и щелочах:

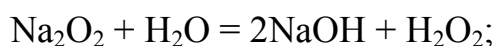


2.4.3. Свойства соединений *s*-элементов

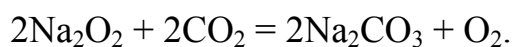
Оксиды типа Me_2O и MeO проявляют основные свойства. При контактировании с водой оксиды *s*-элементов образуют соответствующие гидроксиды и так же легко взаимодействуют с кислотами:



Пероксиды можно рассматривать как соли очень слабой кислоты, поэтому при их взаимодействии с водой происходит почти полный гидролиз. Образующийся при этом пероксид водорода сразу же разлагается с образованием воды и кислорода (можно наблюдать пузырьки газа):

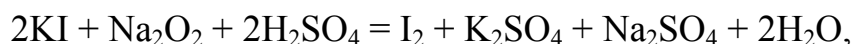


Все пероксиды и супероксиды щелочных металлов – сильные окислители. Они легко взаимодействуют с углекислым газом, выделяя кислород. Это свойство востребовано для регенерации кислорода на подводных лодках и в противогазах:



Пероксиды, содержащие кислород в промежуточной степени окисления – 1, проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Пероксиды водорода или металлов могут выступать в окислительно-восстановительных реакциях либо в качестве окислителя, либо в качестве восстановителя:

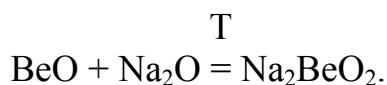
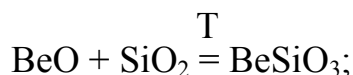
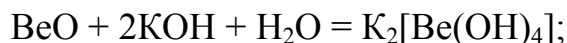
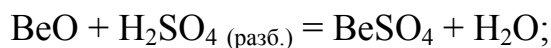


где Na_2O_2 – окислитель;



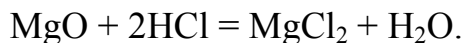
где Na_2O_2 – восстановитель.

Среди оксидов второй группы выделяется оксид бериллия, который как и сам металл, проявляет амфотерные свойства. Он не взаимодействует с водой, но реагирует с кислотами и щелочами, кислотными и основными оксидами:

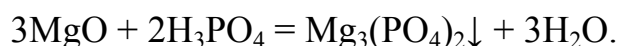


Оксиды *s*-элементов II группы – твердые тугоплавкие вещества. Поэтому оксиды бериллия и магния используются в производстве огнеупорных материалов. Оксиды магния и кальция находят применение и в строительстве.

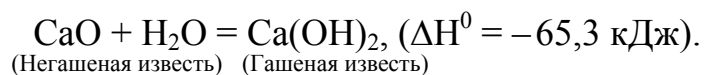
Также оксиды востребованы в качестве лекарственных средств. Основные свойства MgO и его нерастворимость в воде помогают при повышенной кислотности желудочного сока:



В основе применения оксидов MgO и CaO в стоматологии лежит реакция образования малорастворимых фосфатов:



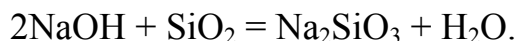
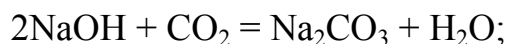
В ряду оксидов «BeO – MgO – CaO – SrO – BaO» химическая активность увеличивается. Если оксид бериллия не взаимодействует с водой, то оксид кальция, соединяясь с ней, образует гашеную известь:



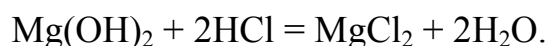
Гидроксиды образуются при взаимодействии щелочных и щелочно-земельных металлов и их оксидов с водой.

Гидроксиды *s*-элементов первой группы (MeOH) – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (кроме LiOH), относящиеся к сильным основаниям, которые называются щелочами. Щелочи легко поглощают влагу из воздуха (расплываются на воздухе). Это свойство гидроксидов используется при высушивании веществ в эксикаторах,

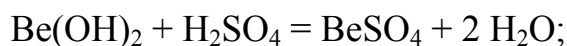
куда засыпается твердый гидроксид калия. Гидроксиды MeOH поглощают CO₂ из воздуха и разъедают стекло и фарфор:



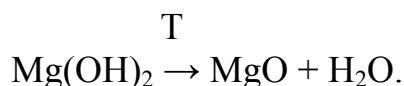
Гидроксиды s-элементов второй группы Me(OH)₂ – более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Они также растворяются в кислотах:



Гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства:



Гидроксиды металлов второй группы при нагревании разлагаются:



В ряду «Be(OH)₂ – Mg(OH)₂ – Ca(OH)₂ – Sr(OH)₂ – Ba(OH)₂» основные
(Слабые основания) (Сильные основания)
свойства усиливаются.

Соли s-элементов. Соли щелочных металлов (кроме лития), как правило, хорошо растворимы в воде. Как и соли щелочноземельных металлов они широко используются в различных отраслях народного хозяйства.

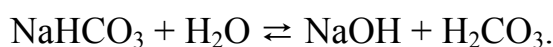
Например, соли калия KCl, KNO₃, KNO₂ востребованы в качестве удобрений. Нитрат и нитрит калия используются при консервировании мяса. Пищевая промышленность не может обходиться без NaCl. Также хлорид натрия в больших количествах применяется для получения хлора и хлороводородной кислоты, соды и щелочей. Хлорид калия идет на производство калийных удобрений, карбоната и гидроксида калия.

Щелочные металлы с многоосновными кислотами способны образовывать соли как средние (Na₂CO₃, K₃PO₄), так и кислые (NaHCO₃, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄). Катионы щелочных металлов Me, имеющие устойчивую электронную конфигурацию, большой размер и маленький заряд ядра, не склонны к реакциям комплексообразования.

Гидрокарбонат натрия (NaHCO_3) используется при лечении заболеваний, связанных с повышенной кислотностью. Взаимодействуя с кислыми продуктами (соляная кислота желудочного сока или органические кислоты с общей формулой RCOOH), питьевая сода образует натриевые соли и диоксид углерода, который удаляется с выдыхаемым воздухом:

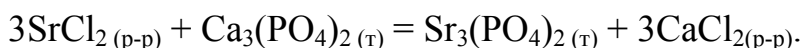


Использование NaHCO_3 в качестве антисептического средства основано на том, что в результате гидролиза водный раствор этой соли имеет слабощелочную среду:



Многие соли элементов IIА группы малорастворимы в воде. Хорошо растворяются галогениды *s*-элементов второй группы (MeG_2), за исключением фторидов. Очень гигроскопичен хлорид кальция, поэтому он применяется для высушивания газов. Смесь CaCl_2 со снегом позволяет получить температуру около -55°C . Из сульфатов в воде хорошо растворяются BeSO_4 и MgSO_4 . Сульфат кальция относится к вяжущим веществам, незаменимыми в строительстве: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – алебастр; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс.

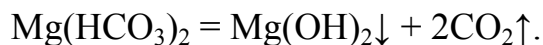
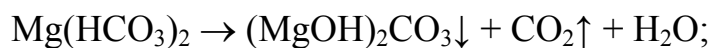
Практически нерастворимы в воде фосфаты и карбонаты магния и щелочноземельных металлов. С ростом порядкового номера растворимость однотипных солей уменьшается. Поэтому ионы стронция и бария, попадая в организм человека, могут замещать ионы кальция в костной ткани, вследствие чего повышается ломкость костей:



Гидрокарбонаты $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$ металлов IIА группы известны только в растворах. Гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают временную или карбонатную жесткость воды (Ж_k), которая легко устраняется кипячением. При кипячении гидрокарбонаты металлов разрушаются, образуя трудно растворимые вещества:



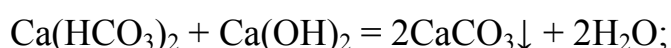
Разложение гидрокарбонатов магния может идти и другим путем – за счет гидролиза солей:



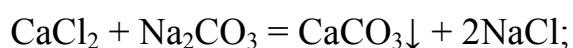
Постоянная или некарбонатная жесткость воды ($J_{\text{нк}}$) обуславливается присутствием в ней сульфатов, хлоридов, нитратов и других растворимых солей кальция и магния: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и т. д.

Для устранения постоянной или общей жесткости в воду добавляются различные химические вещества (реагенты), которые осаждают ионы кальция и магния и тем самым ее смягчают.

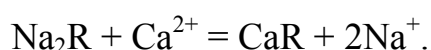
Карбонатную жесткость воды можно устранить и добавлением щелочи (обычно гидроксида кальция – гашеной извести):



Одновременное добавление в воду извести и соды (Na_2CO_3 – кальцинированная сода) известно как известково-содовый способ очистки. Карбонатная жесткость устраняется известью, некарбонатная – содой:



Кроме того, для устранения жесткости воды используется ионообменный метод, который широко применяется в промышленности. Он основан на способности ионитов (ионообменных смол) связывать содержащиеся в воде ионы: катионы (катиониты) или анионы (аниониты). Жесткая вода, проходя через слой катионита, освобождается от ионов кальция и магния за счет обмена с ним на ионы натрия:



2.5. Применение магния и бериллия

Магний и бериллий в связи с их малой плотностью и достаточно высокими упруго-прочностными свойствами используются в качестве легких конструкционных материалов.

Бериллий обладает прочностью легированной стали, а его удельная прочность одна из самых высоких среди металлов. Поэтому несмотря на редкость, высокую стоимость и токсичность паров он применяется в конструкциях летательных аппаратов.

Магний сильно уступает бериллию как по механической прочности, так и по термической стойкости (табл. 2). Химически он более активен, что является причиной его низкой коррозионной стойкости. Однако магний

более доступен и поэтому особенно широко востребован в самолетостроении для изготовления внутрifuзеляжных конструкций.

Таблица 2

Свойства s-элементов IIА группы

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$
Бериллий	$2s^2$	1280	2770	0,104	9,32	-1,70
Магний	$3s^2$	650	1110	0,128	7,65	-2,36
Кальций	$4s^2$	840	1440	0,169	6,13	-2,87
Стронций	$5s^2$	768	1380	0,184	5,69	-2,89
Барий	$6s^2$	714	1640	0,206	5,21	-2,91

Магний применяется как в чистом виде, так и в сплавах. Сплавы магния – литейные и деформируемые – содержат до 12 % добавок: Al, Zn, Mn, Zr, Се. Они делают сплавы востребованными в качестве конструкционных материалов в самолетостроении, машиностроении и ракетной технике. Магние-вые сплавы обладают низким сопротивлением к коррозии во влажном воздухе, поэтому для защиты от коррозии их оксидируют или покрывают лаками.

Чистый магний используется в металлургии для получения других металлов – титана, ванадия, хрома и т. д. При производстве некоторых ста-лей и сплавов цветных металлов магний нужен для удаления из них кисло-рода и серы. Порошкообразный магний в смеси с окислителями применя-ется для изготовления зажигательных и осветительных средств.

Бериллий используется в качестве *легирующего* компонента многих сплавов с целью придания им прочности, твердости, коррозионной стойко-сти, повышенной теплопроводности и т. д.

К наиболее важным бериллиевым сплавам относятся бериллиевые бронзы, содержащие до 2,5 % бериллия, которые не уступают по свойст-вам пружинным и немагнитным сталям и идут на производство упругих элементов приборов. Сплавы с никелем, содержащие до 4 % бериллия, по свойствам сравнимы с высококачественными нержавеющей стали.

Бериллий используется в ядерных реакторах в качестве замедлителя нейтронов, а в смеси с полонием – для получения нейтронов. Бериллиевые пластинки применяются в рентгеновских трубках для устройства лучепро-пускающих окон.

Вопросы для самоконтроля

1. Какая связь между химической активностью щелочных металлов и строением их атомов?
2. Как изменяются восстановительные свойства элементов I и II групп главных подгрупп в периоде и в подгруппе? С чем это связано?
3. Почему восстановительная способность щелочных металлов в водной среде не всегда соответствует изменениям их активности на воздухе?
4. Какой из гидроксидов щелочных металлов является наиболее слабым основанием, а какой наиболее сильным? Почему?
5. В чем различие взаимодействия лития и натрия: а) с кислородом; б) с азотом? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Как изменяются свойства гидроксидов в ряду *s*-элементов II группы? Во всех ли случаях появятся осадки, если добавить избыток раствора гидроксида калия к раствору, содержащему соль: а) кальция, б) бериллия? Напишите уравнения реакций.
7. Как из хлорида калия можно получить: металлический калий, гидроксид калия?
8. Что такое негашеная известь, гашеная известь?
9. Чем объясняется затвердевание известкового раствора на воздухе?
10. Почему при пропускании диоксида углерода через раствор хлорида или нитрата кальция осадок не выпадает, а при действии CO_2 на известковую воду выпадает?

3. МЕТАЛЛЫ IIIA ГРУППЫ

Элементы, расположенные в главных подгруппах III–VIII групп Периодической таблицы, относятся к семейству *p*-элементов. Из семейства *p*-элементов к металлам относятся **алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, сурьма и висмут**. Эти элементы по сравнению с *s*-элементами имеют большее число валентных электронов и меньший радиус, из-за чего их металлические свойства выражены слабее. Рассмотрим свойства некоторых *p*-элементов.

3.1. Общая характеристика металлов IIIA группы

К металлам главной подгруппы IIIA группы относятся алюминий, галлий, индий и таллий. Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы – ns^2np^1 .

В нормальном состоянии все атомы на внешнем энергетическом уровне имеют только один неспаренный *p*-электрон. При очень незначительной затрате энергии один *s*-электрон переходит на *p*-подуровень. Затраты полностью компенсируются при образовании дополнительных химических связей. В таком состоянии все три валентных электрона являются неспаренными, соответственно характерной валентностью металлов является степень окисления +3. С увеличением радиуса атома участие *s*²-электронов в образовании связей уменьшается. Пара электронов *6s*² наиболее устойчива, поэтому только таллий может быть одновалентен и иметь степень окисления +1, которая для него является более устойчивой степенью окисления, чем +3.

В ряду металлов «Al – Ga – In – Tl» радиус увеличивается и, следовательно, металлические свойства элементов усиливаются (табл. 3). Среди *p*-элементов третьей группы алюминий и галлий проявляют амфотерные свойства. При переходе от алюминия к галлию радиус несколько уменьшается за счет *d*-сжатия (между ними расположены десять *d*-элементов), поэтому у галлия металлические свойства выражены слабее, чем у алюминия. При переходе от галлия к таллию металлические свойства снова усиливаются.

Из всех металлов IIIA группы алюминий характеризуется наименьшим стандартным электродным потенциалом (–1,66 В) и, следовательно,

наибольшей химической активностью. Таллий проявляет низкую активность вследствие положительного значения своего электродного потенциала. Кроме того, из таблицы видно, что он характеризуется наибольшей среди металлов IIIA группы энергией ионизации. Это объясняется тем, что $6s^2$ -электроны атома таллия подвержены эффекту проникновения через двойной экран d - и f -облаков, затрудняющих их участие в образовании химических связей.

Таблица 3

Свойства p -элементов IIIA группы

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$
Алюминий	$3s^2 3p^1$	660	2270	0,143	5,986	-1,66
Галлий	$4s^2 4p^1$	29,8	2237	0,122	5,998	-0,52
Индий	$5s^2 5p^1$	156,4	2109	0,162	5,786	-0,34
Таллий	$6s^2 6p^1$	304,5	1457	0,167	6,108	+0,71

Наличие свободных d -орбиталей на внешнем энергетическом уровне атомов металлов IIIA группы сказывается на их способности образовывать комплексные соединения с координационными числами 4 и 6.

Алюминий – материал серебристо-белого цвета – относится к группе легких металлов: не имеет полиморфных превращений, кристаллизуется в ГЦК-структуре, обладает высокой пластичностью. Его электрическая проводимость составляет 65 % от электропроводности меди. Чистый алюминий имеет крупнозернистую структуру с тонкими прямолинейными границами. Примеси (Fe, Si, Ti, Mn, Cu, Zn, Cr) ухудшают физико-химические характеристики и пластичность металла.

Алюминий не дает непрерывных твердых растворов ни с одним из элементов Периодической системы. Он довольно плохой растворитель для других металлов, хотя сам хорошо растворяется в них. Алюминий образует разнообразные металлиды с литием, щелочноземельными и переходными металлами, однако не взаимодействует с натрием, таллием, свинцом и висмутом.

Галлий, индий и таллий – серебристо-белые металлы, обладающие разным кристаллохимическим строением. Для галлия характерна ортором-

бическая решетка, для индия – тетрагональная, таллию присущ диморфизм – α -модификация (ГПУ) и β -модификация (ОЦК). Галлий является хрупким металлом, а индий и таллий очень мягкими. Ни один из них подобно алюминию не образует непрерывных твердых растворов ни с одним из элементов Периодической системы. Галлий и таллий между собой в расплавленном состоянии дают расслоение. Галлий с индием и индий с таллием создают ограниченные твердые растворы. Галлий, индий и таллий образуют небольшое количество металлидов с щелочными, щелочноземельными и переходными металлами.

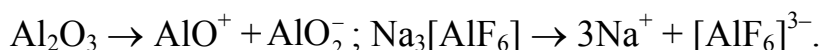
3.2. Распространение в природе и способы получения

Алюминий – один из самых распространенных на Земле элементов (8,8 %), занимающий 3-е место после кислорода и кремния и 1-е место среди металлов. Вследствие высокой активности алюминий в природе встречается только в виде соединений: алунита ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$), криолита ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), шпинелей ($\text{Mg}[\text{Al}_2\text{O}_4]$), корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), боксита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), диаспора ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Корунд в зависимости от содержания примесей имеет различную окраску и в соответствии с ней названия: бесцветный – лейкосапфир, голубой – сапфир, красный – рубин. Боксит является наиболее ценной алюминиевой рудой, содержащей 50 % алюминия.

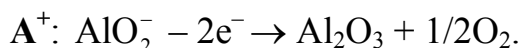
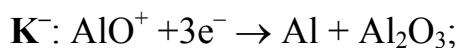
Галлий, который входит в виде примеси в минерал сфалерит (ZnS), частично замещает алюминий в бокситах (вследствие близости ионных радиусов Al^{3+} и Ga^{3+}). Индиевые руды – рокезит (CuInS_2) и индит (FeInS_3) – встречаются нечасто. Также редки природные минералы таллия: лорандит (TlAsS_2), крукезит ($(\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$) и авиценнит (Tl_2O_3).

По причине своей высокой восстановительной активности алюминий может быть получен только путем электролиза расплавленных солей. Выбор расплавов соединения алюминия для электролиза осложняется тем, что многие из них не обладают достаточной электропроводностью в связи с ковалентным типом связи молекул. В молекуле оксида алюминия реализуется ионный тип связи, однако это соединение имеет очень высокую температуру плавления. Поэтому для проведения электролиза был подобран специальный растворитель, значительно понижающий температуру плавления оксида алюминия – гексафтороалюминат натрия ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит).

Исходным веществом для промышленного производства алюминия является оксид алюминия, выделяемый из бокситов путем тщательной очистки от различных примесей. Необходимый для проведения электролиза криолит получают с помощью растворения гидроксида алюминия в плавиковой кислоте с последующей нейтрализацией раствора содой. Образующийся при этом криолит выпадает в осадок. Его смешивают с оксидом алюминия и добавками фторида алюминия. Температура плавления этой смеси составляет 665 °С. В расплаве смеси криолита с оксидом алюминия происходит диссоциация молекул на ионы:



Электролиз ведут в железной ванне при температуре 950 °С. Катодом служит подина (дно) ванны, анодом – угольные электроды. На катоде выделяется алюминий:



Полученный электролитический алюминий содержит 98,5–99,8 % основного вещества. Примесями являются железо, медь, титан, кремний, для избавления от которых и получения высокочистого металла (99,99 %) проводят электролитическое рафинирование алюминия. Более чистый металл получают другими методами. Таким образом, производство алюминия является сложным и трудоемким, поскольку требует больших затрат электроэнергии и тщательно подготовленного сырья.

Основным источником получения галлия являются отходы алюминиевой промышленности. При обработке алюминиевых руд щелочами галлий осаждается в виде гидроксида галлия ($\text{Ga}(\text{OH})_3$), из которого его выделяют электролизом. Для получения металла высокой чистоты используют метод зонной плавки.

Процесс производства индия протекает в три стадии: получение концентрата путем обработки индиевого сырья концентрированной серной кислотой; выделение черного металла восстановлением его соединений цинком; рафинирование.

Таллий добывают при окислительном обжиге таллиевых руд. Выделившуюся пыль, содержащую оксид таллия (III), растворяют в горячей воде, а полученный таким образом гидроксид таллия – в серной кислоте. Образовавшийся сульфата таллия затем подвергают электролизу.

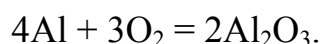
3.3. Свойства металлов IIIA группы

Алюминий обладает сильнейшим сродством к кислороду. Энтальпия образования Al_2O_3 равна -1675 кДж/моль, поэтому на воздухе металл быстро покрывается тончайшей оксидной пленкой, надежно защищающей его от дальнейшего окисления. Именно благодаря электрически и механически прочной защитной пленке в обычных условиях алюминий является довольно инертным металлом несмотря на отрицательное значение его стандартного электродного потенциала ($-1,67$ В).

При температуре плавления алюминия 660°C , будучи гранулированным, он не сплавляется в слиток даже при нагреве до 1200°C , так как каждая капля расплава металла оказывается как бы в мешке из оксида. Поэтому все реакции с участием алюминия идут с латентным (скрытым) периодом, необходимым для разрушения оксидной пленки или диффузии реагента сквозь нее.

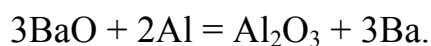
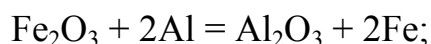
Галлий подобно алюминию в обычных условиях на воздухе тускнеет из-за образующейся на поверхности металла тонкой оксидной пленки.

Взаимодействие с простыми веществами. В мелко раздробленном состоянии алюминий горит с выделением большого количества тепла:

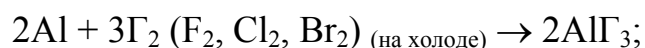


Таллий на воздухе покрывается черной коркой оксида таллия Tl_2O .

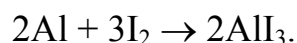
Алюминий является сильным восстановителем, поэтому восстанавливает из оксидов многие металлы, теплота образования которых меньше, чем теплота образования оксида алюминия. Получение металлов из оксидов с помощью алюминия называется алюминотермией:



Алюминий легко взаимодействует с галогенами. С фтором, хлором и бромом он реагирует на холоде, с йодом – при нагревании:

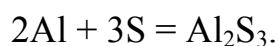


Т



При нагревании протекают реакции и с другими неметаллами:

Т



Так же протекают реакции с галлием, индием и таллием.

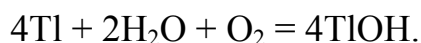
Сульфиды и карбиды алюминия разлагаются водой:



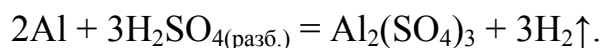
Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами. После удаления оксидной пленки алюминий вступает в реакцию с водой:



Галлий, индий и таллий взаимодействуют с водой только в присутствии кислорода. При этом образуются гидроксиды $\text{GaO}(\text{OH})$, $\text{In}(\text{OH})_3$, TlOH :

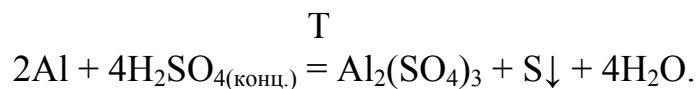


Поскольку алюминий проявляет амфотерные свойства, то он растворяется и в щелочах, и в кислотах, в частности соляной и разбавленной серной кислоте:



Подобно алюминию взаимодействуют с разбавленными кислотами галлий и индий. Таллий, вследствие своей невысокой химической активности, с разбавленными кислотами, кроме азотной, не взаимодействует.

При низких температурах алюминий не реагирует (пассивируется) с концентрированными серной и азотной кислотами. Они быстро его окисляют, образуя нерастворимую в кислотах модификацию оксида алюминия. Реакция с указанными кислотами протекает при нагревании:



Галлий и индий растворяются в разбавленной и концентрированной азотной кислоте при нагревании согласно схемам (5) и (7) соответственно. Таллий как малоактивный металл при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой восстанавливает ее до NO (4), а с концентрированной продуктом восстановления является NO_2 (6).

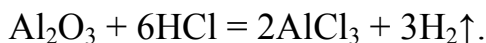
Будучи амфотерным металлом алюминий легко растворяется в растворах щелочей с образованием анионного комплекса:



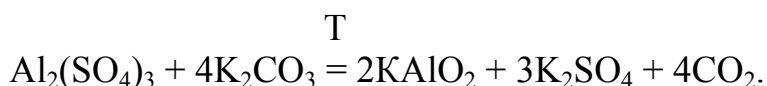
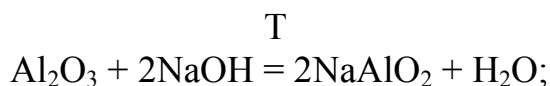
Галлий тоже проявляет амфотерные свойства, поэтому растворяется в горячих растворах щелочей (8). Индий и таллий не взаимодействуют с щелочами.

3.4. Свойства соединений алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 – амфотерный оксид, нерастворимый в воде, но растворимый в кислотах и щелочах:

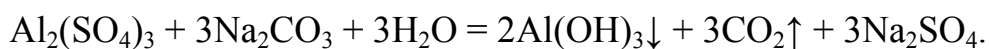
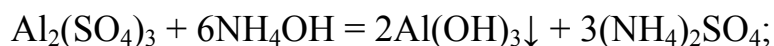


Для перевода Al_2O_3 в растворимое состояние используют сплавление с различными веществами. Сплавления оксид алюминия или соли алюминия с щелочами или карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, получают безводные алюминаты (метаалюминаты):



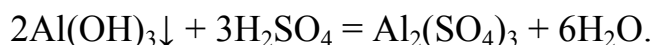
При сплавлении Al_2O_3 с оксидами различных металлов образуются драгоценные синтетические камни.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерное основание, которое получают обработкой солей алюминия щелочами, аммиаком или гидролизом солей:

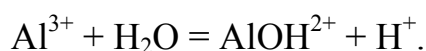
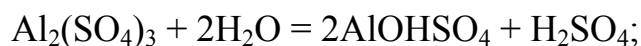


В ряду гидроксидов IIIA группы основные свойства увеличиваются: $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Ga}(\text{OH})_3 - \text{In}(\text{OH})_3 - \text{Tl}(\text{OH})_3$.

В присутствии избытка щелочи или кислоты $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием гидроксокомплексов ($\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$) или аквакомплексов ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$):



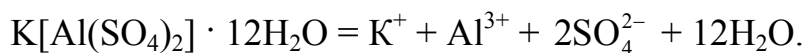
Соли алюминия. Большинство солей алюминия растворяется в воде (кроме AlPO_4) и подвергается гидролизу:



Поэтому соли алюминия, образованные слабыми кислотами (Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CN})_3$), в водных растворах получить нельзя. За счет процесса гидролиза они полностью разлагаются водой:



Наиболее широкое применение имеют сульфат алюминия и алюмокалиевые квасцы – $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Алюмокалиевые квасцы относятся к двойным солям, поэтому в водных растворах полностью диссоциируют на ионы:



Соли алюминия используют для очистки воды, так как выделяющийся за счет гидролиза $\text{Al}(\text{OH})_3$ захватывает взвешенные в жидкости частички, бактерии и т. д. Из галогенидов алюминия наибольшее применение имеет хлорид алюминия, который широко востребован в качестве катализатора в различных органических синтезах и при переработке нефти.

3.5. Применение металлов IIIA группы и их соединений

Алюминий и его сплавы занимают одно из ведущих мест среди металлов по использованию в качестве конструкционных материалов. Легкие и надежные сплавы на основе алюминия отличаются высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью. Для улучшения технических характеристик в промышленные алюминиевые сплавы обычно вводят легирующие добавки. Алюминиевые сплавы подразделяются на деформируемые и литейные.

Деформируемые сплавы (дуралюмины) отличаются высокой пластичностью и механической прочностью, но недостаточной коррозионной стойкостью, поэтому обычно они используются в плакированном виде, т. е. прокатанными вместе с покрывающим их листовым чистовым алюминием. Дуралюмины содержат легирующие добавки меди, магния, марганца, кремния, железа; упрочняющей фазой в них являются интерметаллиды.

Литейные сплавы содержат легирующих добавок больше их предельной растворимости, что позволяет производить из них различные фасонные отливки. К литейным сплавам относятся силумины, содержащие до 7 % кремния.

Алюминиевые сплавы применяются в самолетостроении, ракетостроении, транспортном машиностроении, а также в промышленном и гражданском строительстве (подъемно-транспортные сооружения, мосты, сборные дома, трубы для нефтедобывающей промышленности). Из алюминиевых сплавов изготавливаются корпуса искусственных спутников Земли и космических кораблей. Они незаменимы в химической промышленности для создания деталей, эксплуатируемых в таких агрессивных средах, как азотная кислота, аммиак, жидкий кислород, пероксид водорода и др.

В электротехнике алюминий заменил медь как материал, провода из которого обладают в два раза большей проводимостью, чем медные такой же массы. Из алюминия делают обмотки роторов быстроходных электромашин. Высокая пластичность алюминия позволяет изготавливать из него оболочки кабелей и тонкую фольгу для электрических конденсаторов и других электротехнических деталей. В связи с очень слабой парамагнитностью алюминий и его сплавы находят применение в радиотехнике.

Чистый алюминий используется для *плакирования* – термомеханического нанесения на поверхность одного металла тонкого слоя другого, например, на сталь с целью повышения ее коррозионной стойкости. Практикуется *алитирование* металлических изделий – насыщение алюминием поверхности металла на глубину до 0,02–1,2 мм для образования плотной и прочной антикоррозионной пленки. В металлургии алюминий служит восстановителем при выплавке металлов – *алюмотермия*.

Корунд – кристаллический оксид алюминия – благодаря своей большой твердости используется как абразивный материал и сырье для получения огнеупорных масс. Сплавление корунда с хромом дает искус-

ственный рубин, востребованный при изготовлении подшипников (каменей) в часовых и других механизмах, а также мощного оптического излучателя – лазера.

Хлорид алюминия (AlCl_3) известен как катализатор в органическом синтезе. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ применяют для очистки природных вод от коллоидных частиц, которые захватываются гидроксидом алюминия, образующимся при гидролизе соли.

Из спеченного алюминиевого порошка или пудры (САП) путем прессования при 500–600 °С получают материал, отличающийся высокой жаропрочностью. Его применяют в ядерных реакторах в качестве оболочек урановых стержней, способных защитить уран от быстрого разрушения в воде при повышенной температуре.

Что касается других металлов, галлий используется для получения полупроводниковых материалов, например, арсенида галлия (GaAs), в радиоэлектронике при «холодной пайке» керамических и металлических деталей, в производстве оптических зеркал специального назначения. Легирование галлием сплавов магния увеличивает их прочность.

Индий в основном идет на изготовление тонких электропроводящих пленок (на основе оксида индия). Около 15 % его общего потребления приходится на производство различных сплавов и припоев, использующихся в зубоорудной практике и ювелирном деле. В первом случае добавка индия к зубным протезам повышает их твердость и коррозионную стойкость, во втором добавка к золоту увеличивает прочность и твердость изделий, улучшает их декоративность. Припой на основе индия используются в процессе сварки металла со стеклом. Индий применяется и при изготовлении высококачественных подшипников для двигателей с длительным сроком эксплуатации. Для нанесения на трущиеся поверхности подшипников используют самые разнообразные покрытия – индиевые, серебряно-индиевые, индий-цинковые и др.

Таллий издавна известен как источник яда против грызунов (Tl_2SO_4), поэтому в настоящее время его соединения входят в состав инсектицидов и зооцидов. Кристаллы твердых растворов галогенидов таллия (TlBr – TlI) и (TlCl – TlBr) используют для изготовления оптических деталей в инфракрасных приборах. Металлический таллий применяют для получения подшипниковых и легкоплавких сплавов.

Вопросы для самоконтроля

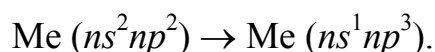
1. Напишите электронную формулу атома алюминия.
2. Какие кислоты при взаимодействии с алюминием восстанавливаются до водорода?
3. Почему в алюминиевой таре можно перевозить концентрированную азотную кислоту?
4. Какой газ образуется при взаимодействии алюминия с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре? Напишите уравнение данной реакции.
5. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленными серной и азотной кислотами.
6. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с концентрированными серной и азотной кислотами. С какой из этих двух кислот алюминий будет реагировать только при нагревании?
7. Почему в алюминиевой посуде нельзя хранить щелочи и щелочные растворы?
8. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия: а) с водным раствором гидроксида натрия; б) с расплавом гидроксида натрия.
9. Какой раствор нельзя кипятить в алюминиевой посуде: карбоната натрия или хлорида натрия? Почему?
10. Как практически убедиться в амфотерных свойствах гидроксида алюминия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. МЕТАЛЛЫ IVA ГРУППЫ

4.1. Общая характеристика металлов IVA группы

К элементам этой подгруппы относятся **германий, олово и свинец**. Атомы данных металлов на последнем электронном уровне имеют по четыре электрона, а на предпоследнем энергетическом уровне – по восемнадцать. Общая электронная формула валентного слоя электронов металлов подгруппы германия – ns^2np^2 .

В нормальном состоянии все атомы имеют на внешнем слое по два неспаренных p -электрона. В возбужденном один s -электрон внешнего энергетического уровня переходит на p -подуровень. В таком состоянии все четыре валентных электрона являются неспаренными, вследствие чего валентность становится равной четырем:



Таким образом, металлам подгруппы германия свойственны валентности, составляющие два (в нормальном состоянии) и четыре (в возбужденном состоянии), а также соответствующие степени окисления, равные +2 и +4.

В группе сверху вниз устойчивость высшей степени окисления +4 уменьшается, а низшей +2 – возрастает. Германий и олово в степени окисления +2 проявляют сильные восстановительные свойства. Для свинца степень окисления +2 тоже считается наиболее устойчивой, а его соединения в степени окисления +4 становятся сильными окислителями.

С возрастанием порядкового номера у элементов IVA группы радиусы атомов увеличиваются. В связи с этим энергия ионизации и электроотрицательность элементов уменьшаются, а металлические свойства возрастают (табл. 4).

Таблица 4

Свойства p -элементов IV группы

Элемент	Валентные электроны	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$E_{\text{и}}, \text{В}$ $\text{Me}^0 - e^- \rightarrow \text{Me}^+$	$E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}, \text{В}$	Степени окисления
Германий	$4s^24p^2$	937	2700	0,139	7,89	+0,25	+2, +4
Олово	$5s^25p^2$	232	2200	0,158	7,34	-0,14	+2, +4
Свинец	$6s^26p^2$	327	1740	0,175	7,42	-0,13	+2, +4

Германий является типичным полупроводником (вплоть до температуры плавления), в котором реализуется преимущественно ковалентная связь, что позволяет отнести его в свободном состоянии к неметаллам. Однако в соединениях с более электроотрицательными элементами он выступает катионом, что, с точки зрения ученых-химиков, отражает металлическую природу германия.

Элементы этой подгруппы – серебристо-белые, мягкие и низкоплавкие (кроме германия).

Свинец, единственный в этой подгруппе типичный металл, окрашен в голубовато-белый цвет. Он относится к числу тяжелых металлов, но мягок настолько, что режется ножом.

Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко прокатывается в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или станиолом. При сгибании оловянного стержня слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга.

Олово существует в разных полиморфных модификациях. Низкотемпературная модификация олова – серое олово – имеет атомную, т. е. неметаллическую кристаллическую решетку (кубическую). Белое олово, устойчивое при температуре выше 13,2 °С, характеризуется кристаллической решеткой металлического типа (тетрагональной системы). Серое олово обладает значительно меньшей плотностью (5,75 г/см³), в связи с чем при охлаждении обычное белое олово переходит в серое. При этом наблюдается значительное увеличение объема и разрушение оловянных изделий – данное явление получило название «оловянной чумы».

Германий в обычных условиях кристаллизуется в структуре алмаза, однако при высоких давлениях претерпевает полиморфные превращения: сначала образуется тетрагональная структура β-олова, а затем плотноупакованная ОЦК-структура. Последнее сопровождается появлением у германия металлических свойств.

Германий образует непрерывные твердые растворы только с кремнием, что объясняется близостью характера химической связи в кристаллах этих элементов. Свинец и олово не образуют твердых растворов ни с одним из элементов Периодической системы.

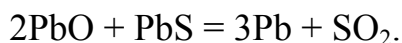
Германий, олово и свинец с щелочными, щелочноземельными металлами и магнием вступают в различные соединения, большинство из которых являются металлидами. Указанные металлы могут образовывать разнообразные металлиды и с *d*-металлами, однако амфотерная природа металлов IVB группы ограничивает их металлохимические возможности.

4.2. Распространение в природе и способы получения

Общее количество германия в земной коре составляет 0,0007 мас.%. Поскольку минералы, содержащие его в более или менее значительных количествах, встречаются крайне редко, то источником получения германия являются побочные продукты, образующиеся при переработке руд цветных металлов, и зола от сжигания некоторых углей.

Олово так же мало распространено в природе. Его содержание в земной коре не превышает $6 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Встречается оно в основном в виде *касситерита*, или *оловянного камня* (SnO_2) – минерала, из которого олово получают восстановлением углем.

Содержание свинца в земной коре – $1,6 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Наиболее распространенная руда, из которой его добывают, – *свинцовый блеск* (PbS). Для получения свинца его сульфид подвергают обжигу и образовавшийся монооксид восстанавливают углем или избытком сульфида:

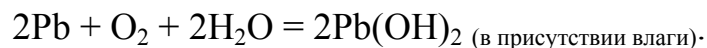
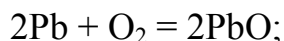


4.3. Химические свойства

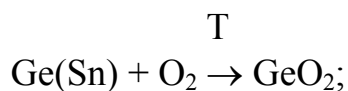
В ряду «Ge – Sn – Pb» с увеличением порядкового номера устойчивее становится более низкая степень окисления. Поэтому для германия более устойчива степень окисления +4, а для свинца +2. Германий, олово и свинец образуют соединения с ионными, ковалентными и координационными связями. Тенденция к образованию ковалентных связей уменьшается от германия к свинцу.

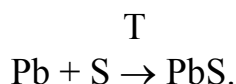
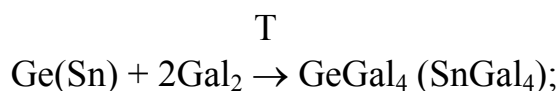
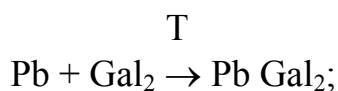
Способность к отдаче электронов у них выражена слабее, чем у атомов металлов I–III групп. Соответственно у элементов IV группы происходит уменьшение металлических свойств, и эти металлы проявляют амфотерные свойства.

Взаимодействие с простыми веществами. На воздухе при обычной температуре олово и свинец покрываются тонкой оксидной пленкой, обладающей защитными свойствами:



При нагревании металлы подгруппы германия взаимодействуют с неметаллами – галогенами (Gal), серой, фосфором, азотом:





Олово и свинец относятся к числу активных металлов, поскольку их стандартный электродный потенциал имеет отрицательное значение. Германий – малоактивный металл, так как в ряду напряжений он располагается после водорода, между медью и серебром.

Взаимодействие с кислотами. Металлы подгруппы германия по-разному относятся к действию кислот (табл. 5).

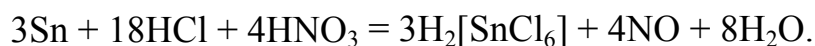
Таблица 5

Продукты взаимодействия металлов подгруппы германия
с минеральными кислотами

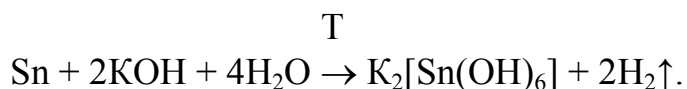
Металл	Кислота	
	разбавленная	концентрированная
Соляная кислота (продукты взаимодействия)		
Ge	Не взаимодействует	Не взаимодействует
Sn	$\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (очень медленно)	(При t) $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (довольно быстро)
Pb	$\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (реакция практически не идет за счет образования солевой пленки)	(При t) $\text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2\uparrow$
Серная кислота (продукты взаимодействия)		
Ge	Не взаимодействует	(При t) $\text{Ge(SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{GeO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Sn	$\text{SnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ (медленно)	(При t) $\text{Sn(SO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Pb	$\text{PbSO}_4\downarrow + \text{H}_2\uparrow$ (реакция практически не идет за счет образования солевой пленки)	(При t) $\text{Pb(HSO}_4)_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Азотная кислота (продукты взаимодействия)		
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 (\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	(При t) $\text{H}_2\text{GeO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Sn	$\text{Sn(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	(При t) $\text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – β -оловянная кислота
Pb	$\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	(При t) $\text{Pb(NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Металлический германий не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, а в концентрированных серной и азотной кислотах растворяется. Результат взаимодействия олова зависит от концентрации и температуры кислоты. Реакция свинца с кислотами обусловлена свойствами продукта, который при этом образуется. Если продукт взаимодействия кислоты и свинца растворим в данной кислоте, то металл растворяется легко. Если образуется соединение, трудно растворимое в данной кислоте, то реакция протекает только на поверхности металла. В разбавленных растворах соляной и серной кислот свинец покрывается защитной солевой пленкой, поэтому в них не растворяется.

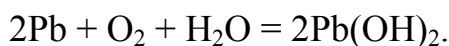
Самый лучший растворитель для германия и олова – «царская водка», а для свинца – разбавленная азотная кислота:



Концентрированные растворы щелочей растворяют олово и свинец. Однако германий растворяется в них только в присутствии окислителей:

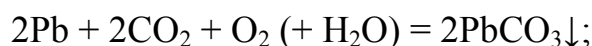


К воде германий и олово устойчивы, тогда как свинец окисляется растворенным в ней кислородом:

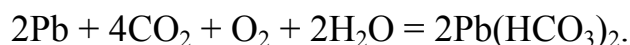


В зависимости от содержания в воде CO_2 при окислении свинца образуются следующие продукты взаимодействия:

а) в случае небольшого количества CO_2 в месте контакта металл покрывается защитной пленкой карбоната (PbCO_3):



б) в случае высокого содержания CO_2 он корродирует, превращаясь в растворимый гидрокарбонат свинца:



Несмотря на низкую химическую активность свинца и его довольно высокую коррозионную устойчивость, свинцовые трубы для водопроводов не применяют из-за того, что вода постепенно отравляется свинцом.

4.4. Соединения металлов IVA группы

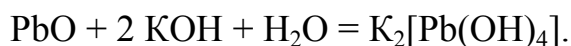
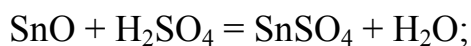
Оксиды металлов. Металлы подгруппы германия образуют два типа оксидов MeO и MeO_2 , практически нерастворимых в воде:

1) оксид олова (II) – темно-бурый порошок, образующийся разложением гидроксидов GeO и SnO в атмосфере азота или диоксида углерода;

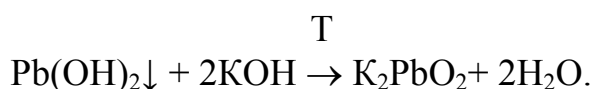
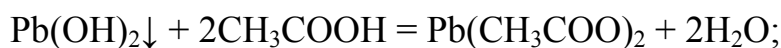
2) оксид свинца – желтый порошок, который можно получить разложением нитрата свинца:



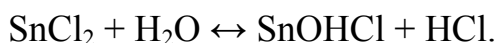
Оксиды SnO и PbO проявляют амфотерные свойства, поэтому растворяются в кислотах и щелочах:



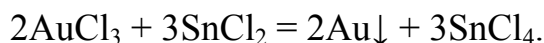
Гидроксиды металлов. Соединения типа $\text{Me}(\text{OH})_2$ получают действием на соли растворов щелочей. Эти гидроксиды также проявляют амфотерные свойства, образуя соли (станниты или плюмбиты), которые в значительной степени подвергаются гидролизу:



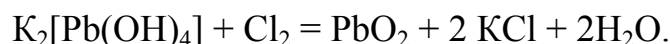
В ряду « $\text{Ge}(\text{OH})_2 - \text{Sn}(\text{OH})_2 - \text{Pb}(\text{OH})_2$ » основные свойства усиливаются и преобладают над кислотными. Поэтому соли олова (II) в большей степени подвергаются гидролизу, чем соли свинца (II):



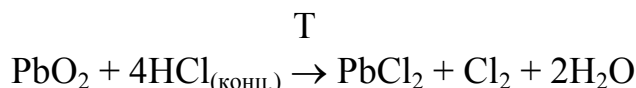
В ряду « $\text{Ge}^{+2} - \text{Sn}^{+2} - \text{Pb}^{+2}$ » восстановительные свойства уменьшаются, так как наиболее устойчивая степень окисления у свинца +2, а у германия и олова +4. Поэтому соединения олова (II) часто используются в качестве восстановителей:



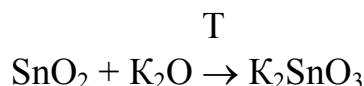
Окисление соединений свинца (II) до уровня соединений свинца (IV) происходит лишь под действием сильных окислителей:



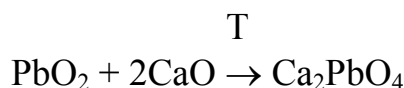
Оксиды металлов подгруппы германия типа MeO_2 – амфотерные оксиды, у которых кислотные свойства преобладают над основными. Поэтому они плохо растворяются в кислотах, легче взаимодействуют с щелочами или с основными оксидами при сплавлении:



(PbO_2 – окислитель);



(K_2SnO_3 – станнат калия);



(Ca_2PbO_4 – ортоплюмбат кальция).

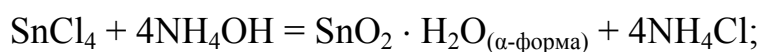
У соединений $\text{Me}(\text{OH})_4$ преобладают кислотные свойства, поэтому гидроксиды данного типа называют кислотами:

- германиевой;
- оловянной;
- свинцовой.

Кислоты существуют в двух формах: H_2MeO_3 (метаформа) и H_4MeO_4 (ортоформа). В ряду « H_2GeO_3 – H_2SnO_3 – H_2PbO_3 » кислотные свойства уменьшаются.

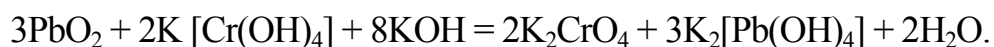
Гидроксид олова (IV) также существует в двух формах, которые представляют собой белое коллоидное вещество:

- α -форма – плохо растворяется в воде, легче растворяется в разбавленных кислотах (HCl , HNO_3) и щелочах;
- β -форма трудно растворяется в воде, кислотах и щелочах:



($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – β -оловянная кислота).

В ряду «Ge⁺⁴–Sn⁺⁴–Pb⁺⁴» окислительные свойства возрастают. Соединения свинца со степенью окисления +4 являются сильными окислителями. В качестве окислителя часто используют PbO₂ или Pb₃O₄:



Соединение Pb₃O₄ (сурик) можно рассматривать как смешанный оксид (2PbO · PbO₂) или свинцовую соль ортосвинцовой кислоты (Pb₂PbO₄) – ортоплюмбат свинца (II). Все растворимые соединения свинца (II) ядовиты (особенно органические соединения).

4.5. Применение металлов подгруппы германия и их соединений

Металлы этой группы и их сплавы имеют большое значение для современной техники. Германий, обладающий полупроводниковыми свойствами, нашел применение в электронных приборах. Полупроводниковые выпрямители и усилители востребованы в радио- и телевизионной технике, радиолокации и счетно-вычислительных устройствах. В этой связи германий подвергается тщательной очистке методом зонной плавки.

Оксид германия (GeO₂) необходим при изготовлении оптических стекол, обладающих высоким коэффициентом преломления и прозрачности в инфракрасной области спектра.

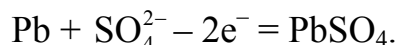
Олово используют в основном для лужения, т. е. покрытия других металлов. Листовое железо, покрытое оловом, называют «белой жостью». По сравнению с железом олово более коррозионностойко и при повреждении поверхностного покрытия выступает катодом. В силу этого белая жость в различных агрессивных средах сохраняет свою устойчивость только в случае целостности покрытия.

Сплавы олова с сурьмой и медью, обладающие высокими антифрикционными свойствами, применяются для изготовления подшипников. Сплавы олова со свинцом – припой – широко используются для пайки. Олово в качестве легирующего компонента входит в состав некоторых медных сплавов, например, бронзы. Оксид олова (IV) имеется в составе эмалей и глазурей.

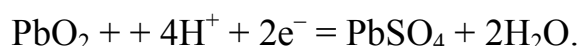
Свинец, будучи мягким металлом, легко подвергается механической обработке: из него прокатывают листы, трубки, дробь, пластины и т. д. Из свинцовых труб изготавливают химически стойкие оболочки для кабелей и змеевики для аппаратов, работающих на агрессивных производствах. Свинец входит в состав многих сплавов, например, сплавов для подшипников, типографского сплава, припоев.

Оксид свинца (II) используется для производства хрусталя, а его соли (PbCrO_4 , PbI_2) и сурик (Pb_3O_4) – для красок.

Свинцовый аккумулятор. Большое количество свинца идет на изготовление аккумуляторов. Прибор состоит из решетчатых свинцовых пластин, из которых одни заполнены диоксидом свинца (катод), а другие – металлическим губчатым свинцом (анод). Пластины погружены в раствор серной кислоты концентрацией 40 мас.%. При разряде аккумулятора анод окисляется:

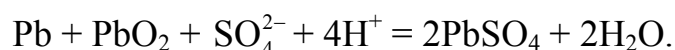


На катоде происходит восстановление диоксида свинца:



Электроны, отдаваемые анодом при окислении, принимаются катодом по внешней цепи.

Суммарное уравнение реакции, лежащей в основе работы свинцового аккумулятора при его разрядке, выглядит так:

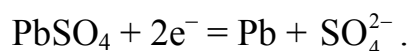


Во внутренней цепи (в растворе серной кислоты) при работе аккумулятора происходит перенос ионов: ионы SO_4^{2-} движутся к аноду, а ионы H^+ – к катоду. Направление этого движения обусловлено электрическим полем, возникающим в результате протекания электродных процессов: у анода расходуются анионы, у катода – катионы. В результате протекания окислительно-восстановительного процесса раствор сохраняет свою электронейтральность.

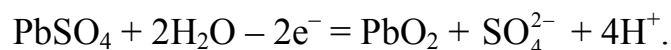
Электродвижущая сила (ЭДС) заряженного свинцового аккумулятора составляет примерно 2 В. По мере разрядки материалы анода и катода, а также серная кислота расходуются, из-за чего напряжение на зажимах аккумулятора падает. Когда оно становится меньше значения, допустимого условиями эксплуатации, прибор вновь заряжают.

Для зарядки его подключают к внешнему источнику тока. При этом ток протекает через аккумулятор в направлении, обратном тому, в котором он проходил при разрядке аккумулятора.

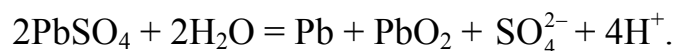
Анод становится катодом:



Катод становится анодом:



Ионы в растворе движутся в направлениях, противоположных тем, в которых они перемещались при работе аккумулятора. Суммарное уравнение реакции, протекающей при зарядке аккумулятора, выглядит следующим образом:



Итак, при зарядке свинцового аккумулятора на электродах вновь образуются вещества, необходимые для его работы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какую валентность и степень окисления может проявлять олово в соединениях? Почему? Охарактеризуйте отношение олова к воде, кислотам и щелочам.

2. Почему металлическое олово растворяют обычно в концентрированной соляной кислоте, а свинец – в азотной, хотя в ряду напряжений они занимают соседние места перед водородом?

3. Охарактеризуйте отношение свинца к воде, кислотам и щелочам. В какой кислоте свинец может раствориться практически полностью?

4. Напишите уравнения реакций, указывающих на амфотерные свойства оксида свинца (II) и гидроксида олова (II).

5. Напишите уравнения реакций и вычислите массу осадка по следующим данным: к 200 г 5 %-го раствора нитрата свинца (II) прилили 50 г 4 %-го раствора сульфида натрия и на выпавший осадок подействовали избытком раствора перекиси водорода. Каким образом изменился цвет осадка?

6. Какое соединение марганца можно получить действием PbO_2 на MnO_2 в присутствии азотной кислоты? Почему в этой реакции пользоваться серной кислотой менее удобно?

7. При отравлениях для вывода свинца из организма применяется раствор сульфата натрия (~10 %). Каков принцип его действия?

8. Какая из солей в большей степени подвергается гидролизу: SnCl_2 или SnCl_4 ; Na_2SnO_2 или Na_2SnO_3 ; $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

9. Какую массу свинца можно получить, подвергнув электролизу водный раствор нитрата свинца (II) массой 100 г?

10. Массовая доля соли свинца в растворе равна 20 %. Какой объем газа (н. у.) выделится при электролизе с инертными электродами?

5. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В Периодической системе d -элементы или *переходные металлы* расположены в побочных подгруппах (или В-подгруппах) всех восьми групп.

На внешнем энергетическом уровне в атомах этих элементов находятся один или два s -электрона, влияющих на свойства металлов, и идет заполнение d -подуровня предыдущего энергетического уровня.

Поскольку на d -подуровне имеется только пять орбиталей, то в каждом периоде содержится по десять d -элементов. Общую электронную формулу валентного слоя d -элементов можно выразить так: $ns^2(n-1)d^{1-10}$.

Наиболее устойчивыми состояниями для переходных металлов являются следующие состояния:

а) d -орбитали предпоследнего электронного уровня полностью заняты электронами (**цинк, кадмий, ртуть**);

б) d -орбитали предпоследнего электронного уровня заполнены наполовину и содержат по одному электрону (**марганец, технеций, рений**).

При переходе одного s -электрона на d -орбиталь предыдущего энергетического уровня у металлов (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au) достигается более устойчивое электронное состояние. Поскольку энергии этих двух подуровней различаются незначительно, то переход s -электрона внешнего энергетического уровня на d -орбиталь предыдущего происходит без больших затрат энергии.

В химических реакциях электроны d -орбиталей участвуют после того, как оказываются использованными s -электроны внешнего энергетического уровня. В образовании связей могут участвовать все или только часть d -электронов предпоследнего энергетического уровня, поэтому соединения образуются с различной валентностью или степенью окисления (кроме d -элементов II и III групп).

У d -элементов одного периода изменяется число d -электронов, следовательно, меняются физические и химические свойства элементов, расположенных в данном периоде. У d -элементов, находящихся в одной группе Периодической системы, с увеличением числа электронных слоев увеличивается радиус, и так же происходит изменение свойств. Особенностью d -элементов одной группы является медленное возрастание атомного радиуса, связанное с возрастанием порядкового номера элемента и общего числа электронов.

Свойства d -элементов пятого и шестого периодов практически идентичны, так как радиусы этих элементов по величине примерно одинаковы (за счет f -сжатия у элементов шестого периода).

Электронное строение d -элементов лежит в основе таких характеристик металлов как большое разнообразие проявляемых валентностей и степеней окисления, способность образовывать различные комплексные соединения.

5.1. Физические и химические свойства d -элементов

Физические свойства переходных металлов зависят от электронного строения, в частности от числа неспаренных d -электронов, которые могут участвовать в образовании связей.

Металлы, у которых по 3–4 неспаренных d -электрона (элементы V–VI групп), характеризуются максимальной температурой плавления и кипения. Переходные металлы, имеющие на внешнем s -подуровне по одному электрону, как правило, обладают более высокой электрической проводимостью (Cr, Mo и особенно Cu, Ag, Au). Элементы IIIВ группы, у которых всего один d -электрон, по своим свойствам близки к соседним щелочноземельным металлам, а металлы IIВ группы с полностью заполненным d -подуровнем – к p -элементам.

Химические свойства. С увеличением порядкового номера в побочных подгруппах металлические свойства элементов уменьшаются.

Все d -элементы являются восстановителями. Восстановительная способность, проявляющаяся в растворах, в пределах периода уменьшается. Наиболее сильными восстановителями считаются металлы IIIВ группы.

У большинства d -элементов образуются защитные оксидные пленки, вызывающие их пассивацию и предохраняющие от коррозии. Наиболее склонны к пассивации металлы IV–VI групп.

Элементы III и IIВ групп легко взаимодействуют с разбавленными кислотами, а лантан еще и с водой. Не вступают в реакцию с разбавленными кислотами металлы IV группы, а также ртуть и платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Общим свойством d -элементов является способность образовывать соединения, в которых проявляются различные степени их окисления (кроме d -элементов II группы: цинка и кадмия). Поэтому для большинства d -элементов характерны окислительно-восстановительные реакции.

От степени окисления металла зависят строение и свойства соединений *d*-элементов.

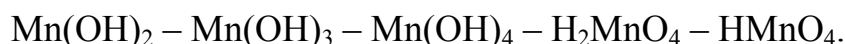
1. Переходные металлы, проявляющие переменную валентность, в низшей степени окисления образуют с сильными окислителями соединения, как правило, ионного типа с основными или *амфотерными* свойствами.

2. Большинство соединений *d*-элементов с низшей степенью окисления проявляют *восстановительные* свойства.

3. Соединения *d*-элементов со слабыми окислителями (N, B, C, H, S, Si) являются металлоподобными веществами, обладающими *электрической проводимостью*, а иногда и *сверхпроводимостью* при низких температурах.

4. Для соединений *d*-элементов, в которых металл находится в высшей степени окисления, характерны *кислотные* и *окислительные* свойства, при этом они образуют полярные ковалентные химические связи.

С увеличением степени окисления в соединениях *d*-элементов усиливаются кислотные и окислительные свойства:



Если кислотные свойства усиливаются, основные свойства уменьшаются. Окислительные свойства усиливаются, восстановительные уменьшаются.

Так как атомы *d*-элементов и их ионы имеют приличное число вакантных орбиталей на внешнем энергетическом уровне (*s*- и *p*-орбитали) и предвнешнем (*d*-, а у многих *f*-орбитали), а также относительно большой радиус, то для них характерны реакции комплексообразования.

Комплексные соединения, образованные *d*-элементами, бывают различных типов:

а) нейтральные $[\text{Mn(CO)}_5]$ или $[\text{Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;

б) катионные $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$;

в) анионные $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ или $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Прочность комплексов с одинаковыми лигандами возрастает в связи с увеличением заряда иона металла и уменьшением его радиуса.

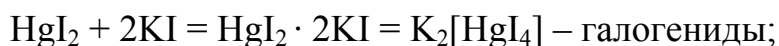
Так как переходные металлы и их ионы имеют неспаренные электроны, способные при поглощении световой энергии переходить с основных энергетических уровней и подуровней на более высокие (возбужденное состояние), то большинство ионов металлов и их соединений имеют цвет. Окраска зависит

от разницы в энергии основного и возбужденного состояний и длины волн поглощаемого света. Многие *d*-элементы, особенно металлы VIII и I групп, используются в качестве катализаторов для различных реакций.

5.3. Комплексные соединения

Соединения 1-го порядка. Такие соединения, как оксиды, кислоты, соли и основания образованы из атомов в результате возникновения между ними химической связи. Это обычные соединения, или соединения 1-го порядка.

Соединения высшего порядка. Есть вещества, которые созданы в процессе соединения друг с другом нейтральных молекул, т. е. без возникновения новых связующих электронных пар. Это молекулярные соединения, или соединения высшего порядка, к числу которых относятся:



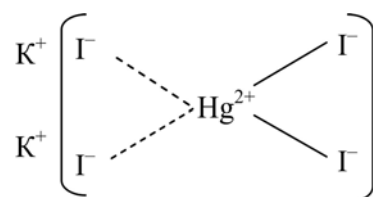
Соединения высшего порядка могут диссоциировать в водном растворе как на простые ионы, так и на сложные (комплексные) ионы:



Соединения комплексные. В прошлом веке было введено понятие «комплексных соединений», которое интерпретировалось следующим образом: молекулярные соединения, образующие комплексные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле. Однако данное определение не охватывает всех особенностей комплексных соединений, не отражает природы химической связи и потому является неточным.

Автором теории комплексных соединений стал швейцарский химик А. Вернер. Он первым ввел понятия главной и побочной валентностей (1893 г.) и объяснил природу связи в комплексных соединениях.

Например, образование $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ можно представить следующим образом:



Видно, что ион Hg^{2+} за счет главной валентности (сплошная линия) присоединяет два Γ -иона, а за счет побочной (пунктирная линия) – еще два дополнительных Γ -иона.

В свое время теория Вернера была прогрессивной, однако не отвечала на вопрос о различиях в природе главной и побочной валентностей, поскольку современного учения о строении атома не существовало.

Сегодня главную валентность обычно объясняют ковалентной или ионной связью, а побочную – ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму.

На основании этого можно дать более точное определение.

Комплексные соединения – это соединения, характеризующиеся наличием хотя бы одной связи, возникшей по донорно-акцепторному механизму.

Основные положения теории А. Вернера заключаются в следующем:

1. Центральное место в комплексном соединении занимает *комплекссообразователь* – обычно это положительно заряженный ион металла.

2. Вокруг комплекссообразователя координированы *лиганды* – ионы противоположного знака или нейтральные молекулы.

3. Комплекссообразователь и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплекса, которая при записи выделяется квадратными скобками.

4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют *внешнюю сферу* комплексного соединения.

5. Число, показывающее, сколько лигандов удерживает вокруг себя комплекссообразователь, называется *координационным числом*.

Таким образом, для написания формулы комплексного соединения важно знать:

- заряд комплекссообразователя;
- заряд лигандов;
- координационное число;
- ионы внешней сферы.

Типичными комплекссообразователями являются *d*-металлы Периодической системы Д. И. Менделеева, имеющие недостроенные предвнешние энергетические уровни. Они легко поляризуют анионы и полярные молекулы, образуя вокруг себя комплексные ионы – лиганды.

Важнейшими лигандами выступают:

- нейтральные молекулы, характеризующиеся полярной связью (H_2O , NO , NH_3 , CO);
- ионы (CN^- , Br^- , Cl^- , CO_3^{2-} , OH^- , Γ^- , NO_2^- , F^-).

Координационное число (КЧ) зависит также и от размеров комплексообразователя и лигандов. Например, Al^{3+} с ионами Br^- , I^- имеет $\text{КЧ} = 4$, а с F^- $\text{КЧ} = 6$.

Чтобы записать формулу комплексного иона необходимо:

- 1) указать комплексообразователь;
- 2) записать рядом лиганд с учетом координационного числа комплексообразователя;
- 3) определить заряд комплексного иона.

Некоторые комплексные соединения не имеют внешней сферы, так как заряд комплексообразователя совпадает с суммарным зарядом отрицательно заряженных лигандов.

Основные правила системы наименований химических соединений номенклатуры IUPAC

1. Порядок перечисления ионов. Первым называют анион, затем – катион. При этом в названии аниона используется корень латинского названия комплексообразователя, а в названии катиона – его русское название в родительном падеже:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)] \text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (+1);

$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлорокупрат (+2) калия.

2. Порядок перечисления лигандов:

- анионные;
- нейтральные;
- катионные.

Перечисляются лиганды без разделения друг от друга дефисом:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)\text{Cl}] \text{SO}_4$ – сульфат хлоронитродиаминоплатины (+4).

3. Окончания лигандов: H_2O – аква; NH_3 – амин.

К отрицательно заряженным ионам добавляют соединительную гласную – о:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианоферрат (+3) ион;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – гексаамминкобальта (+3).

4. Приставки, указывающие число лигандов: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д. используются перед лигандами:

$\text{K}_4[\text{SnF}_8]$ – октафторостаннат (+4) калия.

Приставки бис-, трис- используют перед лигандами со сложными названиями, в которых уже есть приставки (моно-, ди- и т. д.):

$[\text{Fe}(\text{En})_3] \text{Cl}_3$ – хлорид трис(этилендиамин) железа (+3).

5. Окончания названий комплексов. Анионные комплексы имеют характерное окончание -ат. Для катионных и нейтральных комплексов типичных окончаний нет:

$K_3[Co(CN)_6]$ – гексацианокобальтат (+3) калия;

$H_2[Pt(CN)_6]$ – гексацианоплатинат (+4) водорода, или гексацианоплатиновая (+4) кислота.

6. Классификация комплексных соединений.

По классам соединений:

- комплексные кислоты $H_2[SiF_6]$;
- комплексные основания $[Ag(NH_3)_2] OH$.

По природе лигандов:

- аквакомплексы $[Co(H_2O)_6] SO_4$;
- аммиакаты $[Ag(NH_3)_2] Cl$;
- гидроксокомплексы $K_3[Al(OH)_6]$.

По знаку заряда комплекса:

- катионные $[Co(NH_3)_6] Cl_3$;
- анионные $K_3[Co(CN)_6]$;
- нейтральные $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$.

7. Устойчивость комплексных соединений. В соединении $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ комплексообразователем является ион меди (II) (Cu^{2+}), лигандами – молекулы аммиака (NH_3). Число лигандов, непосредственно соединенных с комплексообразователем, называется координационным числом. В указанном соединении координационное число меди равно четырем ($KЧ_{Cu^{2+}} = 4$).

Координационные числа некоторых комплексообразователей приведены в табл. 6.

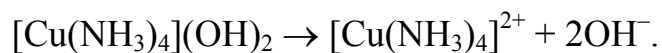
Таблица 6

Координационные числа некоторых комплексообразователей

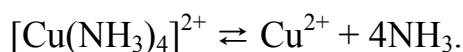
Комплексообразователь	Координационное число
Cu^+, Ag^+, Au^+	2
$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}$	4
$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Pb^{4+}, Pt^{4+}, Pd^{4+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$	6
$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	8

Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса, остальные атомы – внешнюю. В соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ внутренняя сфера – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а два иона OH^- – внешняя сфера.

Комплексные соединения диссоциируют в растворе по типу сильного электролита, распадаясь на комплексные ионы и ионы внешней сферы:



По внешней сфере диссоциация комплексного соединения называется *первичной*. В свою очередь комплексные ионы способны далее частично диссоциировать по типу слабого электролита, ступенчато отщепляя лиганды внутренней сферы. Например, уравнение диссоциации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по внутренней сфере суммарно может быть записано как:



Диссоциация комплексного иона называется *вторичной*. Вторичная диссоциация комплексных соединений протекает в очень незначительной степени, так как координационная связь во внутренней сфере комплекса намного прочнее, чем ионная связь внешней сферы.

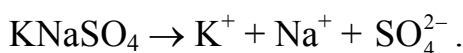
Поскольку вторичная диссоциация – равновесный процесс, то для нее можно записать выражение константы равновесия, которая называется *константой нестойкости*. Так, выражение константы нестойкости для полного распада $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]},$$

где $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{NH}_3]$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ – равновесная концентрация ионов меди (II), молекул аммиака и ионов тетраамминомеди (II) соответственно (моль/л).

Константа нестойкости – справочная величина. Зная ее значение, можно оценить прочность комплексного иона: чем меньше константа нестойкости, тем более устойчив комплекс.

Комплексные соли следует отличать от так называемых двойных солей, в которых атомы водорода многоосновной кислоты замещены разными металлами (например, KNaSO_4). Диссоциация двойных солей происходит по типу сильных электролитов на все составляющие ионы:



Вопросы для самоконтроля

1. Какой вид связи реализуется в *d*-металлах? Почему?
2. Как изменяются кислотно-основные свойства *d*-металлов в зависимости от степени окисления их атомов?
3. Почему, несмотря на высокие значения энергии ионизации *d*-металлов, многие из них имеют отрицательные значения электродных потенциалов?
4. Какие *d*-металлы являются наиболее тугоплавкими и почему? Приведите примеры.
5. Как меняется устойчивость атомов *d*-металлов в высших степенях окисления в подгруппах сверху вниз?
6. Какие электронные состояния атомов *d*-металлов являются наиболее устойчивыми?
7. Какой фактор обуславливает близость свойств *d*-металлов V и VI периодов?
8. Какие *d*-металлы обладают наиболее высокой электропроводностью и почему? Приведите примеры.
9. Назовите следующие соединения: $K_2[HgJ_4]$; $[Hg(NH_3)_6](NO_3)_2$; $K_6[Pb(S_2O_3)_4]$; $(NH_4)_2[Pb(CH_3COO)_4]$. Напишите для каждого уравнение электролитической диссоциации по внешней координационной сфере.
10. Укажите в вышеперечисленных комплексных соединениях центральный атом, лиганды, внутреннюю координационную сферу и внешнюю координационную сферу.
11. Какие из данных ионов не могут быть комплексообразователями: Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ ?
12. Определите, чему равны заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в соединениях: $Na_2[Cd(CN)_4]$; $[Cr(H_2O)_4Cl_2] Cl$; $[Co(H_2O)_2(NH_3)_3Cl] Cl$.
13. Составьте формулы комплексных соединений хлорида аквапентаамминкобальта (III) и дихлоротетранитритоплатина (IV) калия. Укажите число атомов в молекуле каждого комплексного соединения.

6. МЕТАЛЛЫ IV ГРУППЫ

6.1. Общая характеристика металлов подгруппы меди

В побочной подгруппе I группы Периодической системы (подгруппе меди) находятся такие d -элементы, как **медь**, **серебро** и **золото**.

Несмотря на то, что каждый из них является предпоследним d -элементом в своем периоде, на d -подуровнях валентных энергетических уровней их атомов содержится не по 9, а по 10 электронов, что обусловлено большей устойчивостью $d^{10}s^1$ -электронной конфигурации по сравнению с d^9ns^2 . В связи с этим валентный уровень атомов элементов данной подгруппы может быть записан электронной формулой $(n-1)d^{10}ns^1$, из которой видно, что валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням.

В нормальном состоянии атомы элементов главной и побочной подгрупп первой группы имеют на внешнем энергетическом уровне по одному электрону, поэтому для них характерны металлические свойства. Отличие в строении атомов этих элементов от элементов главной подгруппы состоит в том, что кроме s -электронов к числу валентных электронов относятся и d -электроны предвнешнего уровня.

Общей степенью окисления d -элементов первой группы является +1. Но устойчива она только у серебра за счет особой стабильности $4d^{10}$ -электронной конфигурации. У меди устойчивой является степень окисления +2, а у золота +3, поскольку конфигурации $3d^{10}$ и $5d^{10}$ в большей степени подвержены возбуждению и распариванию d -электронов. Меньшая подверженность валентного электрона серебра эффекту проникновения из-за устойчивости $4d^{10}$ -электронной конфигурации обуславливает высокие значения тепло- и электропроводности данного металла.

Вследствие d -сжатия и совместного d - и f -сжатия (у золота) радиусы атомов этих элементов значительно меньше радиусов атомов щелочных металлов (табл. 7). В результате металлы подгруппы меди характеризуются значительно большими (по сравнению с щелочными металлами) значениями таких параметров, как первый потенциал ионизации, относительная электроотрицательность (ОЭО), сродство к электрону.

В электрохимическом ряду металлов элементы подгруппы меди стоят после водорода и обладают положительными значениями электродных потенциалов. Из табл. 7 следует, что в ряду «Cu – Ag – Au» химическая активность уменьшается.

Таблица 7

Свойства элементов подгруппы меди

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$	Степень окисления	Плотность $г/см^3$
Медь	$4s^1 3d^{10}$	1084	0,128	7,73	0,34 (+2) 0,52 (+1)	+1, +2	8,96
Серебро	$5s^1 4d^{10}$	960	0,144	7,58	0,80 (+1)	+1, +2	10,5
Золото	$6s^1 5d^{10}$	1063	0,1644	9,23	+1,5 (+3) +1,77 (+1)	+1, +3	19,3

Металлы подгруппы меди имеют характерную окраску. Медь окрашена в медно-красный цвет, серебро – в серебристо-белый, золото – в золотисто-желтый.

Медь, серебро и золото – вязкие, ковкие и тягучие металлы. Из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 3420 м или получить листочки толщиной 0,0002 м.

Плавятся эти металлы при температуре около 1000 °C, характеризуются низкой летучестью, но имеют высокую электропроводность и теплопроводность. Они легко образуют сплавы как между собой, так и с другими металлами.

Высокие температуры плавления и кипения по сравнению с щелочными металлами, значительно повышенные значения плотности и твердости обусловлены меньшими размерами атомов металлов подгруппы меди и их более плотной упаковкой в кристаллической решетке (см. табл. 7).

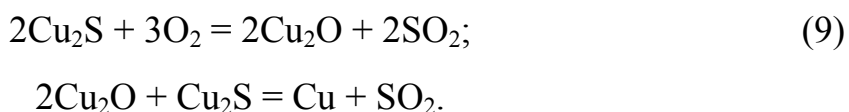
Взаимодействие этих металлов друг с другом можно представить следующим образом: в системе «Cu – Ag» образуются ограниченные твердые растворы; в системах «Cu – Au» и «Ag – Au» – непрерывные твердые растворы. По неспособности давать непрерывные твердые растворы с дру-

гими *d*-металлами отличается серебро. Их образуют медь и золото при взаимодействии с никелем, палладием, платиной. Однако по склонности создавать ограниченные твердые растворы серебро стоит на первом месте: они образуются при его взаимодействии с цинком, кадмием, алюминием, индием, оловом, свинцом и другими металлами.

6.2. Распространение в природе и способы получения

Низкая химическая активность металлов подгруппы меди обуславливает возможность их существования в природе в свободном состоянии. К минералам меди относят: медный блеск, или халькозин (Cu_2S); халькопирит, или медный колчедан (CuFeS_2); малахит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$); куприт (Cu_2O); азурит ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). Серебро содержится в аргентите (Ag_2S) и полиметаллических рудах. Золото преимущественно находится в свободном состоянии.

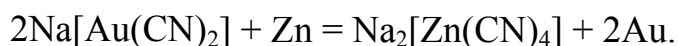
Медь чаще всего получают методом пирометаллургического восстановления из сульфидных руд, содержащих до 3 % меди:



Выделяющийся в результате реакции (9) диоксид серы идет на производство серной кислоты. А полученная черновая медь, содержащая около 96 % меди и примеси различных металлов, подвергается рафинированию электролизом. Из анодного шлама извлекают благородные металлы, селен, теллур и др.

Серебро добывают при переработке полиметаллических (серебряно-свинцово-цинковых) сульфидных руд. После окислительного обжига концентрата проводят плавку, чтобы серебром обогащался расплав цинка. Затем цинк отгоняют, примеси свинца окисляют и освобождают черновое серебро, которое подвергается очистке электролизом.

Золото обычно получают цианидным способом, при котором золотоносную породу отмывают водой и обрабатывают раствором цианида натрия. При этом золото связывается в комплекс $\text{Na} [\text{Au}(\text{CN})_2]$, из которого его осаждают цинком:

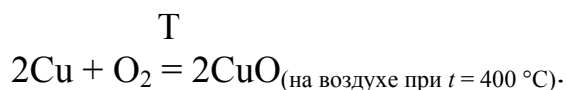


6.3. Химические свойства металлов IV группы

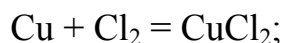
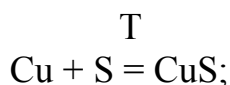
В связи с зарядом ядра атомов этих элементов, резко возрастающим по сравнению с атомами соответствующих *s*-элементов I группы, сила притяжения электронов превышает взаимное отталкивание. Поэтому металлы подгруппы меди значительно отличаются от щелочных металлов отношением к кислороду и воде, разбавленным кислотам и растворам солей других металлов.

Взаимодействие с простыми веществами. Сродство к кислороду металлов подгруппы меди меньше, чем у металлов побочной подгруппы второй группы и главной подгруппы первой группы.

Непосредственно с кислородом взаимодействует только медь: на воздухе она покрывается плотной зеленой пленкой:



При нагревании медь, серебро и золото легко соединяются с галогенами, серой, фосфором:

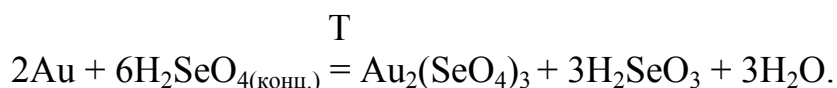
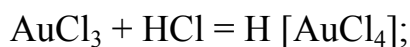
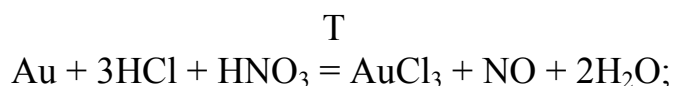


Серебро образует прочные соединения с серой и селеном.

Взаимодействие с кислотами. Металлы подгруппы меди не растворяются в кислотах, анионы которых не проявляют окислительных свойств (соляная, разбавленная серная и т. д.).

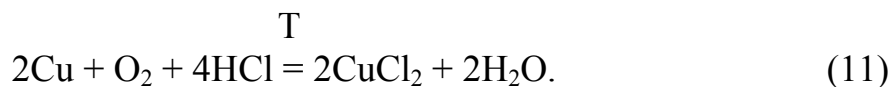
Медь и серебро растворяются в азотной кислоте согласно схемам (4) и (6), а также в концентрированной серной кислоте по уравнению реакции (2).

Золото растворяется в царской водке и концентрированной селеновой кислоте при нагревании:

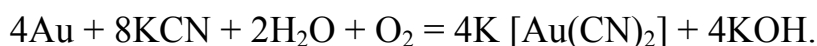


Реакцию взаимодействия с селеновой кислотой часто используют для отделения золота от серебра.

В присутствии кислорода и при высокой температуре медь и серебро взаимодействуют с хлористым водородом:



Взаимодействие с щелочами. Металлы подгруппы меди устойчивы к влиянию растворов и расплавов щелочей, но могут взаимодействовать с цианидами щелочных металлов с образованием комплексных соединений:



Реакция с медью протекает в отсутствии окислителя:



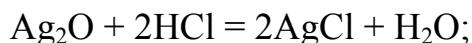
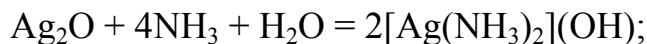
6.4. Свойства соединений подгруппы меди

Оксиды и гидроксиды. Медь образует с кислородом следующие оксиды: Cu_2O , CuO и очень неустойчивый Cu_2O_3 . Оксид меди Cu_2O имеет основной характер, CuO – амфотерный с преобладанием основных свойств, Cu_2O_3 – слабо кислотный.

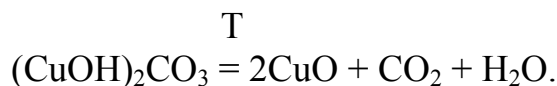
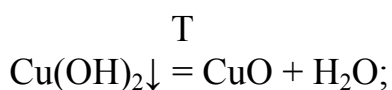
Серебро и золото образуют оксиды со степенью окисления +1, полученные косвенным путем:



Оксиды типа Me_2O не вступают в реакцию с водой, легко растворяются в избытке аммиака и могут взаимодействовать с кислотами:



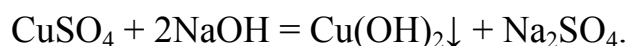
Оксид CuO получают путем разложения при нагревании гидроксида меди (II) или гидрокарбоната меди (II):



Оксиды Ag_2O и Au_2O – малопрочные соединения, нерастворимые в воде и легко разлагающиеся при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ на металлы и кислород.

Оксид серебра AgO – нерастворимое в воде соединение, имеющее амфотерный характер. Оксид золота Au_2O_3 и соответствующий ему гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ также обладают амфотерными свойствами, поэтому взаимодействуют и с кислотами, и с щелочами.

Поскольку все оксиды металлов подгруппы меди не растворяются в воде, то соответствующие им гидроксиды получают косвенным путем:

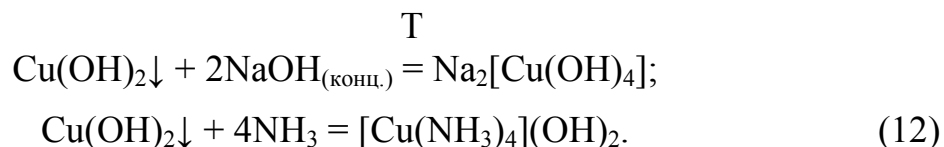


Образующийся CuSO_4 имеет сине-голубой цвет. Гидроксиды меди (I), серебра (I) и золота (III) не устойчивы, плохо растворимы и легко разлагаются на оксид и воду.

Гидроксид меди (II) не реагирует на воду, однако легко растворяется в кислотах:



При нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в концентрированных растворах щелочей и водном растворе аммиака:



Общим свойством золота, серебра и меди является большая склонность к комплексообразованию, что нехарактерно для металлов главной подгруппы.

Соли. Из бескислородных солей известны галиды и сульфиды меди. Медь со всеми галогенами образует моногалиды CuGal и дигалиды CuGal_2 . В безводном состоянии они возникают при непосредственном взаимодействии меди с соответствующим галогеном, например, по схеме (10) и представляют собой соединения ковалентной природы. Моногалиды меди обычно находятся в димерном состоянии (Cu_2Gal_2) и отличаются легкоплавкостью и летучестью. Дигалиды CuGal_2 хорошо растворимы в воде и в растворе подвергаются гидролизу.

Из соединений меди с серой известны сульфиды Cu_2S и CuS . При нагревании в атмосфере кислорода они подвергаются обжигу с образованием оксида меди и диоксида серы SO_2 .

Медь – хороший комплексообразователь. Соединения, называемые солями меди (+2), в действительности являются соединениями иона тетрааквамедь (+2) – $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2+}$. Именно эти ионы придают раствору синюю окраску. При растворении в воде безводного сульфата меди CuSO_4 белого цвета образуется кристаллогидрат состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос) синего цвета. Нагревание этой соли приводит к потере воды и образованию комплексной соли сульфата тетраакваамминмеди (II) – $[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$.

Более устойчивыми, чем аквакомплексы, являются аммиачные комплексные соединения меди, при образовании которых по схеме (12) окраска из синей переходит в темно-фиолетовую.

6.5. Применение металлов подгруппы меди

Медь широко используют для получения разнообразных медных сплавов: бронзы (легирующий металл – олово), латуни (легирующий металл – цинк), мельхиора и нейзильбера (легирующий металл – никель) и т. д. Эти сплавы применяются в станко-, авто-, судо-, авиа-, аппарато-строении, для художественного литья, изготовления посуды и в других отраслях промышленности. Содержание легирующих добавок, количество которых может достигать до 50 мас.%, повышает прочность, твердость, коррозионную стойкость медных сплавов.

Основное использование меди – изготовление проводов и контактов, обладающих малым электрическим сопротивлением. Благодаря высокой пластичности она идет на производство холоднотянутой проволоки, в которой в результате анизотропии электрическая проводимость значительно выше вдоль оси, чем поперек.

Из соединений меди особенно популярен CuSO_4 – составная часть многочисленных препаратов для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур. Оксид меди Cu_2O используется как полупроводник для изготовления выпрямителей переменного тока.

Сплавы серебра эффективны в качестве материала для танковых и самолетных подшипников, припоев радиодеталей, для изготовления ювелирных изделий и т. д. Серебряные тигли применяют в химической промышленности для плавки щелочей.

Галогениды серебра идут на изготовление светочувствительных фотопластинок, фотобумаги и пленок. С незапамятных времен известны анти-

септические свойства растворимых солей серебра: в серебряных сосудах вода не подвергается микробному загрязнению и долго не портится. Препараты серебра используют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие лекарственные средства.

К золоту в основном прибегают для покрытия различных изделий.

Вопросы для самоконтроля

1. Укажите положение меди в Периодической системе элементов. Напишите электронную формулу атома меди. Почему восстановительные свойства меди выражены слабее, чем у щелочных металлов?

2. С какими из перечисленных кислот медь будет взаимодействовать: а) соляная разбавленная; б) азотная разбавленная; в) азотная концентрированная? Напишите уравнения протекающих реакций. Что является окислителем в этих кислотах?

3. Почему медь взаимодействует с концентрированной серной кислотой и не вступает в реакцию с разбавленной? Напишите уравнение реакции взаимодействия меди с концентрированной серной кислотой.

4. Какова термическая устойчивость гидроксида меди (II)? При каких условиях происходит его разложение, какие соединения при этом образуются?

5. Какую окраску имеют водные растворы солей меди? Какие ионы ее обуславливают?

6. Гидроксид меди (II) растворим в разбавленных кислотах и в растворе аммиака. Каково принципиальное различие протекающих при этом процессов? Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

7. Почему для серебра, в отличие от меди и золота, устойчивой является степень окисления +1?

8. Как получают золото в промышленности?

9. Охарактеризуйте отношение металлов IV группы к простым веществам.

10. В каких кислотах растворяется золото? Назовите продукты этих реакций.

7. МЕТАЛЛЫ IIВ ГРУППЫ

7.1. Общая характеристика металлов подгруппы цинка

В побочной подгруппе II группы Периодической системы (подгруппе цинка) находятся **цинк, кадмий и ртуть**.

Атомы этих d -элементов имеют полностью заполненные $(n - 1)d$ - и ns -орбитали, поэтому общая электронная формула их валентного уровня – $(n - 1)d^{10}ns^2$. Отсутствие на последнем энергетическом уровне атомов неспаренных электронов определяет их стабильность и особенности химических свойств элементов.

Элементами IIВ группы заканчиваются три ряда d -металлов; за ними в каждом периоде следуют sp -элементы. Таким образом, металлы IIВ группы являются связующим звеном между элементами подгруппы меди и элементами подгруппы галлия. В связи с этим цинк, кадмий и ртуть имеют общность свойств как с элементами IV группы, так и с элементами IIIА группы. Например, ртуть, как и таллий, проявляет нехарактеристическую низшую степень окисления +1. Металлы подгрупп цинка и галлия относят к одним из самых легкоплавких. С другой стороны, кадмий, подобно серебру в своей подгруппе, отличается по химическим свойствам от аналогов. Такие же отличия демонстрируют золото в IV группе и ртуть во IIВ группе. Непериодичность изменения свойств элементов IIВ группы и IV группы обусловлена:

- *кайносимметричностью* $3d$ -электронов атомов меди и цинка;
- совместным действием d - и f -сжатия.

Кайносимметричными называются орбитали, которые появляются в атоме впервые, например, $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -орбитали.

В нормальном состоянии атомы цинка, кадмия и ртути имеют на внешнем уровне по два электрона, что обуславливает образование устойчивых соединений со степенью окисления +2.

Поскольку этими элементами завершается заполнение d -подуровня, то их заметно отличают от других d -элементов в своих периодах:

- низкие температуры плавления и кипения;
- твердость;
- высокие значения энтропии;
- меньшая плотность.

Как следует из табл. 8, в ряду «Zn – Cd – Hg» относительная электроотрицательность (ОЭО) увеличивается, а металлические и восстановительные свойства металлов уменьшаются. Обращает на себя внимание высокое значение первого потенциала ионизации ртути, что объясняется не только совместным *d*- и *f*-сжатием, но и сильно выраженным эффектом проникновения *6s*-электронов под двойной экран из *d*- и *f*-электронов.

Таблица 8

Свойства элементов подгруппы цинка

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$	Степень окисления	Плотность, г/см ³	ОЭО
Цинк	$4s^2 3d^{10}$	419	0,139	9,30	-0,76 (+2)	+2	7,13	1,6
Кадмий	$5s^2 4d^{10}$	321	0,156	8,99	-0,40 (+2)	+2	8,64	1,7
Ртуть	$6s^2 5d^{10}$	-39	0,160	10,44	+0,85 (+2) +0,798 +1	+2, +1	13,59	1,9

Цинк и кадмий химически более активны, чем ртуть, которая в электрохимическом ряду металлов стоит за водородом и соответственно характеризуется положительным электродным потенциалом (см. табл. 8).

В отличие от элементов ПА группы, металлы подгруппы цинка, обладающие меньшим радиусом, труднее окисляются, проявляют пониженную реакционную способность, а также более слабые металлические и восстановительные свойства.

Все представители подгруппы цинка относятся к тяжелым металлам, имеют серебристо-белый цвет, сравнительно низкие температуры кипения и плавления, высокую способность образовывать сплавы со многими металлами. Ртуть – единственный металл, остающийся жидким в обычных условиях.

Свойства данных металлов зависят от степени их чистоты и измельчения. Так, загрязнение цинка свинцом или мышьяком вызывает появление хрупкости, а при температуре 100–150 °С он становится пластичным.

Металлы подгруппы цинка, за исключением кадмия, не дают непрерывных твердых растворов. Для них характерно образование металлидов при взаимодействии с щелочными, щелочноземельными, *sp*- и переходными металлами. Наибольшее число металлидов создает кадмий. Ртуть со многими металлами (Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb) формирует жидкие

и твердые сплавы, называемые *амальгами*. Амальгамы образуют металлы, как правило, расположенные близко к ртути в Периодической системе.

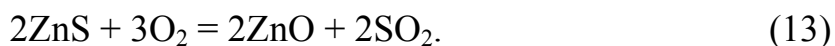
При температуре ниже – 39 °С цинк, кадмий и ртуть имеют гексагональные кристаллические решетки. Эти металлы диамагнитны. При температуре около абсолютного нуля цинк и кадмий ведут себя как сверхпроводники.

7.2. Распространение в природе и способы получения

Содержание цинка в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-3} \%$, кадмия – $1,3 \cdot 10^{-5} \%$, ртути – $8 \cdot 10^{-6} \%$. В природе эти металлы встречаются в виде сульфидов, оксидов, карбонатов и других соединений: цинковая обманка, или сфалерит (ZnS); гринокит (CdS); киноварь (HgS); галмей (ZnCO_3); виллемит (ZnSiO_3).

Ртуть изредка можно найти в самородном состоянии в виде вкраплений в горные породы. Кадмий всегда является спутником цинка и содержится только в цинковых рудах.

Для получения цинка предварительно обогащенную руду (ZnS) подвергают обжигу:



Оксид цинка восстанавливают углем при температуре 1200 °С, причем цинк получают в виде паров, конденсирующихся с образованием пыли, или растворяют в серной кислоте. Образовавшийся раствор сульфата цинка подвергают электролизу, в результате чего цинк проходит очистку.

Кадмий вычлениют из смеси с цинком перегонкой или растворением в серной кислоте с последующим его выделением из раствора сульфатом цинка. Далее кадмий подвергают электролитическому рафинированию.

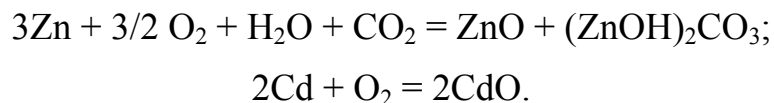
Для получения ртути сульфид ртути подвергают обжигу по схеме реакции, аналогичной (13).

7.3. Химические свойства металлов IIВ группы

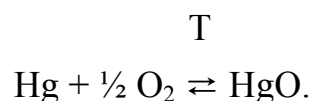
Сродство металлов IIВ группы к кислороду больше, чем металлов IB группы, но значительно меньше, чем металлов IА группы.

Взаимодействие с кислородом и простыми веществами. Металлы подгруппы цинка устойчивы на воздухе и в воде. В условиях влажности поверхность цинка и кадмия покрывается тонкой защитной пленкой оксида,

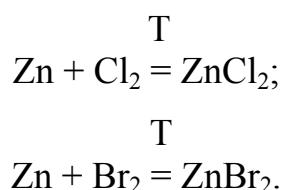
которая предохраняет металлы от коррозионного действия веществ, находящихся в атмосфере:



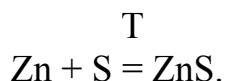
При обычной температуре сухой воздух и кислород не действуют на ртуть. Но в присутствии воды она покрывается серым слоем оксида ртути. А при нагревании на воздухе до 350 °С образует оксид ртути (II) красного цвета, который при температуре 500 °С разлагается на элементы:



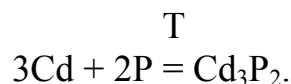
При комнатной температуре во влажном воздухе цинк взаимодействует с галогенами. В отсутствие влаги реакция между ними возможна только при нагревании:



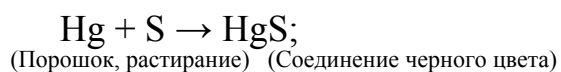
При нагревании цинк легко взаимодействует с серой с образованием сульфида цинка:



С азотом, углеродом, водородом цинк непосредственно не взаимодействует. Кадмий вступает в реакцию с неметаллами, например с фосфором, только при нагревании:

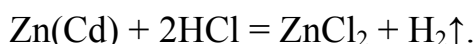


Металлическая ртуть реагирует с галогенами, серой, селеном при обычной температуре:



Взаимодействие с водой и кислотами. Металлические цинк и кадмий не разлагают воду ни при комнатной температуре, ни при кипячении, поскольку в ее присутствии покрываются тонкой защитной пленкой гидроксида, которая препятствует дальнейшему разрушению металла.

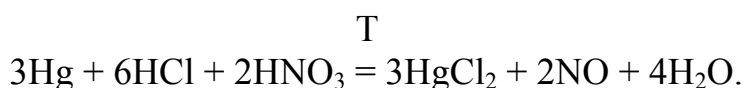
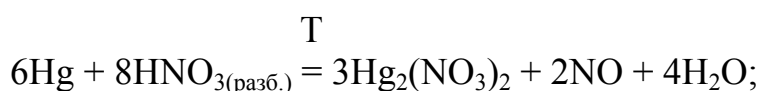
Цинк и кадмий, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов и относящиеся к металлам средней химической активности, растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода:



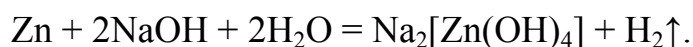
Реакция с Cd протекает медленно.

В концентрированной серной кислоте цинк и кадмий растворяются по схеме реакции (3). В концентрированной азотной кислоте эти металлы растворяются по схеме (7), а в разбавленной по (5).

Ртуть, будучи металлом малоактивным, взаимодействует с концентрированными серной и азотной кислотами в соответствии со схемами (2) и (6) соответственно. Растворение ртути в кислотах любой концентрации, в том числе в царской водке, происходит при нагревании:



Взаимодействие с щелочами. Цинк, являясь амфотерным металлом, растворяется в водных растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов:

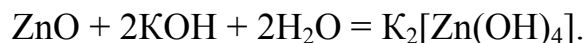
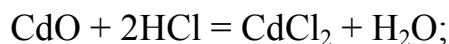


Кадмий и ртуть, как элементы с более выраженными металлическими свойствами, в щелочах не растворяются.

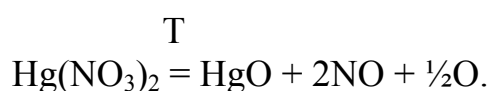
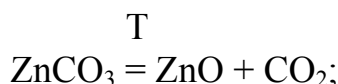
7.4. Свойства соединений металлов IIВ группы.

Оксиды металлов подгруппы цинка в воде практически не растворяются. В ряду «ZnO – CdO – HgO» свойства усиливаются, причем оксид цинка проявляет амфотерные свойства, оксиды кадмия и ртути (II) – основные.

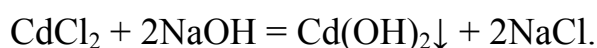
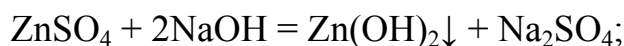
Оксиды всех трех металлов растворяются в кислотах, а оксид цинка еще и в растворах щелочей:



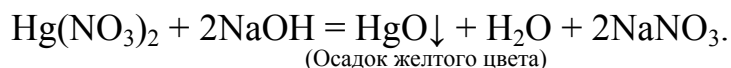
Получают оксиды путем разложения карбонатов, нитратов и гидроксидов этих металлов при нагревании:



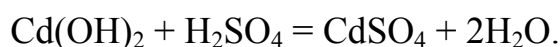
Гидроксиды цинка и кадмия, нерастворимые в воде, образуются при взаимодействии растворов их солей с растворами щелочей:



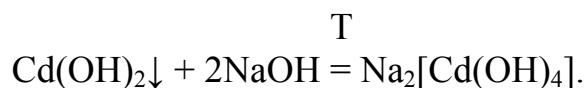
Гидроксид ртути (II) – неустойчивое соединение, разлагающееся в момент образования:



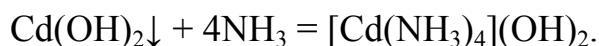
Гидроксиды цинка и кадмия, подобно соответствующим оксидам, легко растворяются в кислотах:



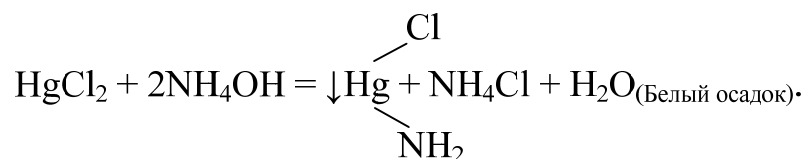
Гидроксид цинка в силу амфотерности легко растворяется в избытке щелочи, а гидроксид кадмия только при кипячении с концентрированной щелочью, образуя при этом гидроксокомплексы:



Гидроксиды цинка и кадмия способны растворяться в водном растворе аммиака с образованием комплексных соединений – аммиакатов:



При действии аммиака на галогениды ртути (II) возникают галогениды амидортути (II):



Соли цинка и кадмия подвергаются гидролизу. Их водные растворы имеют $\text{pH} < 7$, однако соли кадмия подвергаются гидролизу в меньшей степени.

Все соединения элементов подгруппы цинка ядовиты. Токсичность увеличивается от цинка к ртути, поэтому особенно опасны соединения кадмия и ртути, поскольку они плохо выводятся из организма. Для сбора пролитой металлической ртути используются амальгамированные медные и жестяные пластины и кисточки. Дезактивация проводится порошкообразной серой или раствором FeCl_3 .

7.5. Применение металлов IIВ группы и их соединений

Цинк используется для поверхностной защиты металлов (*железа*) от коррозии – *цинкование*. На эти цели идет около 40 % добываемого цинка. Покрытие им черных металлов производится различными способами:

- погружение изделий в расплавленный цинк;
- распыление расплавленного цинка по поверхности железа;
- электролиз.

Цинковое покрытие даже в случае нарушения целостности продолжает оказывать на металл защитное действие (гл. 14).

Цинк применяется и для изготовления технически важных сплавов с медью (латунь, тампак), алюминием, никелем. Его используют для производства цинково-угольных гальванических элементов, работающих в батареях карманных фонарей и радиотехнике.

Цинковая пыль популярна в качестве восстановителя в химической промышленности. Оксид цинка незаменим в составе цинковых белил, обладающих хорошей кроющей способностью и химической стойкостью. Хлорид цинка нужен для изготовления минеральных красок, а также для очистки поверхности при пайке латуни, меди, железа. Сульфат цинка применяют как противогниlostное средство для пропитки древесины.

Кадмий используется для антикоррозионного покрытия черных металлов. Он является одним из компонентов многих легкоплавких сплавов.

Его применяют в щелочных аккумуляторах и ядерных реакторах для поглощения нейтронов. Соли кадмия эффективны при изготовлении красок, отличающихся разнообразием цветов и яркостью.

Ртуть, как химически сравнительно инертный металл, широко востребована в различных физических и технических приборах: термометрах, барометрах, вакуум-насосах, лампах дневного света, ртутных кварцевых лампах. В электротехнической промышленности она используется при изготовлении выпрямителей переменного тока в качестве эталона электрического сопротивления и напряжения. Соль мышьяковой кислоты (HgHAsO_4) нужна при создании водонепроницаемых и необрастаемых декоративных покрытий морских судов. Сульфат ртути (II) применяют как катализатор в синтезе некоторых органических продуктов.

Более широкому применению препятствует тот факт, что пары ртути чрезвычайно ядовиты. Соли ртути используются в качестве ядохимикатов в сельском хозяйстве, медицине, производстве красок.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем объясняется сходство элементов IIВ группы с элементами IV и IIIА групп?
2. В чем причина изменения восстановительной активности и металлических свойств в ряду «Zn – Cd – Hg»?
3. Почему ртуть, в отличие от цинка и кадмия, может проявлять степень окисления +1?
4. Как получают цинк и кадмий в промышленности?
5. В чем особенности взаимодействия цинка, кадмия и ртути с разбавленной серной кислотой?
6. Напишите уравнения реакций взаимодействия кадмия и ртути с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.
7. Каково отношение оксидов металлов IIВ группы к щелочам?
8. Почему водные растворы солей цинка и кадмия гидролизуются?
9. Какие сплавы цинка вам известны?
10. Назовите основные области применения металлов IIВ группы.

8. МЕТАЛЛЫ IIIВ ГРУППЫ

8.1. Общая характеристика металлов подгруппы скандия и редкоземельных элементов

К элементам IIIВ группы относятся **скандий, иттрий и лантан**.

Электронная структура валентного уровня атомов этих элементов представлена формулой $(n - 1)d^1ns^2$, где n – номер последнего энергетического уровня. При возбуждении атомов происходит распаривание ns -электронов, вследствие чего скандий и его аналоги могут проявлять валентность, равную II и III. Однако для них более характерна степень окисления +3, которая реализуется при максимальном числе неспаренных электронов на внешнем уровне.

В состоянии трехзарядных ионов Me^{3+} элементы IIIВ группы приобретают электронную конфигурацию благородных газов, благодаря чему наблюдается некоторая горизонтальная аналогия с щелочноземельными металлами. Скандий несколько отличается своими свойствами от иттрия и лантана по причине кайносимметричности $3d$ -уровня, впервые появляющегося у d -элементов 4-го периода, в котором находятся элементы IIIВ группы.

К обсуждаемой подгруппе относятся также и *лантаноиды* – следующие за лантаном 14 элементов, в атомах которых происходит заполнение $(n - 2)f$ -орбиталей. Все лантаноиды, включая иттрий и лантан, являются редкоземельными металлами (РЗМ). Некоторые, помимо характеристической степени окисления +3, могут проявлять показатели, равные +2 и +4.

Скандий и РЗМ представляют собой серебристо-белые вещества, тускнеющие во влажном воздухе. Скандий при нагревании до 1334 °С обладает гексагональной упаковкой (ГПУ-структурой), а выше указанной температуры для него характерна объемноцентризованная кубическая (ОЦК) решетка. Редкоземельные металлы имеют в основном структуру ГПУ, за исключением европия (ОЦК), иттербия (гранецентрированная решетка) и самария (ромбоэдрическая структура).

Металлы подгруппы скандия обладают достаточно высокой твердостью. Металлы цериевой группы более мягкие, пластичные. С увеличением атомного номера твердость РЗМ постепенно увеличивается.

Скандий и редкоземельные металлы – парамагнетики, однако Sc, Y и Lu обладают слабой магнитной восприимчивостью.

Из табл. 9 следует, что скандий и иттрий являются самыми легкими и одновременно наиболее тугоплавкими из обсуждаемых металлов. По температуре плавления их превосходят только редкоземельные – тулий (1545 °С) и лютеций (1652 °С).

Таблица 9

Свойства металлов подгруппы скандия и некоторых РЗМ

Элемент	Валент- ные элек- троны	$T_{пл},$ °С	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^-$ $\rightarrow Me^+$	$R_{ат},$ нм	Плот- ность, г/см ³	$E^0_{Me^{n+}/Me^0},$ В	Степень окисле- ния
Скандий	$3d^1 4s^2$	1539	6,54	0,161	2,99	-2,077	+3
Иттрий	$4d^1 5s^2$	1509	6,38	0,181	4,72	-2,372	+3
Лантан	$5d^1 6s^2$	920	5,61	0,187	6,17	-2,522	+3
Церий	$4f^2 5d^0 6s^2$	795	6,54	0,183	6,66	-2,483	+3, (+4)
Празе- одим	$4f^3 5d^0 6s^2$	935	5,76	0,182	6,78	-2,462	+3, (+4)
Неодим	$4f^4 5d^0 6s^2$	1024	6,31	0,182	7,00	-2,462	+3
Европий	$4f^7 5d^0 6s^2$	826	5,67	0,202	5,26	-2,407	+3, (+2)
Гадоли- ний	$4f^7 5d^1 6s^2$	1312	6,16	0,179	7,90	-2,397	+3

Радиусы атомов элементов возрастают от скандия к лантану, хотя при переходе от иттрия к лантану рост весьма незначительный вследствие действия *d*-сжатия. От лантана к РЗМ (см. табл. 9) радиусы атомов несколько уменьшаются по причине совместного *d*- и *f*-сжатия. Заметное увеличение атомного радиуса наблюдается лишь у европия (0,202 нм), что связано с равномерной заполненностью *f*-подуровня (на 7 орбиталях располагается 7 электронов).

Все элементы подгруппы скандия и РЗМ обладают достаточно низким стандартным электродным потенциалом – это свидетельствует об их высокой химической активности. Также для них характерно образование со многими металлами непрерывных твердых растворов. Например, иттрий образует непрерывные твердые растворы со скандием, лантаном, титаном, торием и др. Со многими металлами скандий и РЗМ дают многочисленные металлиды.

8.2. Распространение в природе и способы получения

Среднее содержание скандия в земной коре составляет $2,2 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Известны всего два чрезвычайно редко встречающихся минерала скандия: тортвейтит ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) и стереттит ($\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В целом скандий – типичный рассеянный элемент.

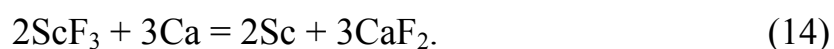
Концентрация иттрия в земной коре не превышает $2,0 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Подобно скандию он относится к рассеянным элементам, однако встречаются и иттрийсодержащие минералы, например, ксенотим (Y, Eu, Gd, ...) PO_4 . Небольшое количество иттрия имеется в урановых, ториевых, танталовых и других рудах.

Лантан в земной коре находится в пределах $2,9 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Основными лантансодержащими минералами являются монацит, лопарит и апатит.

Церия в природе несколько больше, чем металлов подгруппы скандия – $7 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Поскольку он распространен среди легких лантанидов, то группу элементов от La до Eu называют «цериевой». Вместе с другими РЗМ церий можно найти в монаците и апатите.

Известно более 170 минералов, в которых в разных количествах содержатся редкоземельные металлы. Меньше всего в рудах РЗМ с большей атомной массой и нечетным порядковым номером. Следует также отметить, что все РЗМ очень тесно связаны между собой геохимически.

Скандий, содержащийся в основном в виде оксидов, попутно извлекают при гидро- и пирометаллургической переработке вольфрамовых, оловянных, титановых, урановых руд и бокситов. После многостадийного процесса обработки, включающего обжиг, растворение в серной кислоте, осаждение гидроксида скандия и освобождение от примесей путем фракционного осаждения, оксид скандия переводят во фторид, который затем восстанавливают с помощью металлического кальция:



Скандий с содержанием 95 мас.% и выше получают методом вакуумной дистилляции при температуре $1650 \div 1750$ °С.

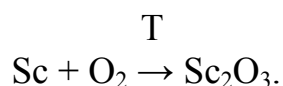
Извлечение иттрия затруднено присутствием в руде множества других элементов. Поэтому процесс протекает в несколько стадий: вскрытие минералов серной кислотой; разделение присутствующих ионов сначала с использованием катионообменных смол, а затем – в виде комплексного

соединения – с ЭДТА; обработка щавелевой кислотой и получение оксала-та иттрия; прокаливание до оксида иттрия; получение фторида иттрия. Извлечение металлического иттрия из его фтористого соединения осуществляют подобно процессу получения скандия (14).

8.3. Химические свойства металлов подгруппы скандия и РЗМ

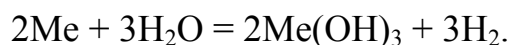
Взаимодействие с простыми веществами. Металлы подгруппы скандия и РЗМ обладают высокой химической активностью, поэтому при нагревании взаимодействуют со многими простыми веществами: водородом, галогенами, серой, углеродом, азотом, фосфором. Лантан с водородом реагирует при комнатной температуре. В образующихся соединениях обсуждаемые металлы, как правило, трехвалентны, хотя возможны их двух- и четырехвалентные состояния. Соединения РЗМ с азотом – нитриды – обладают полупроводниковыми свойствами. Соединения металлов с серой – сульфиды – представляют собой фазы переменного состава MeS , Me_2S_7 , Me_3S_4 , MeS_2 . Известны также силициды скандия и РЗМ состава MeSi и MeSi_2 .

С кислородом скандий и РЗМ взаимодействуют в обычных условиях:



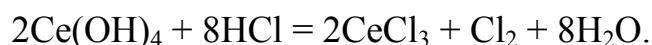
Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами. Все оксиды металлов подгруппы скандия являются тугоплавкими соединениями, нерастворимыми в воде и растворах щелочей, но реагирующими с сильными минеральными кислотами. При прокаливании с углем они образуют карбиды состава MeC_2 , подобные карбидам щелочноземельных металлов и обладающие высокой твердостью.

С водой указанные металлы (кроме скандия) взаимодействуют только при нагревании, образуя при этом довольно сильные основания:



В ряду «Sc – Y – La» основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются: $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – амфотерное соединение, а $\text{La}(\text{OH})_3$ – сильное основание.

Гидроксиды состава $\text{Me}(\text{OH})_4$ со степенью окисления атома металла +4 являются сильными окислителями, способными окислять, например, соляную кислоту:



С разбавленными кислотами металлы подгруппы скандия и РЗМ взаимодействуют, вытесняя водород (1). Фтороводородная и фосфорная кислоты не действуют на металлы IIIB группы вследствие нерастворимости своих фторидов и фосфатов. Разбавленная азотная кислота восстанавливается этими металлами до минимально возможной степени окисления азота –3:



Скандий и РЗМ образуют комплексные соединения с *полидентантными* (занимающими несколько позиций в координационной сфере) лигандами, например, с этилендиамнтетрауксусной кислотой.

8.4. Применение скандия и РЗМ

Скандий получил широкое применение в радиотехнике и в электровакуумной технике как поглотитель газов [9, с. 315]. Оксид иттрия используется в радиоэлектронике, в производстве лазеров и материалов со сверхвысокой проводимостью.

РЗМ востребованы в радиоэлектронике, приборо- и машиностроении, металлургии. Лантаниды нашли применение в цветной и черной металлургии как легирующие и модифицирующие добавки, повышающие коррозионную стойкость легких сплавов: алюминиевых, титановых, магниевых. Преимущество использования РЗМ в качестве модифицирующих добавок очевидно: включение только одного из этих элементов в количестве всего 0,001 мас.% в сплав способно сократить скорость коррозии в несколько раз. Добавки некоторых РЗМ к стали, например, церий, способствуют ее очищению от различных неметаллических примесей, включая серу.

Соединения РЗМ используются в химической промышленности – при производстве лаков и красок, в нефтехимической – в качестве катализаторов в процессе крекинга нефти, в стекольной – с целью повышения прозрачности стекла. Редкоземельные металлы входят в состав специальных стекол, пропускающих ИК-лучи и поглощающих УФ-лучи. Например, в атомной технике требуются стекла, которые благодаря церию не темнеют и не тускнеют под действием радиации.

Интерметаллиды, содержащие в своем составе некоторые РЗМ и 3d-металлы, используются при создании водород-кислородных топливных элементов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие степени окисления характерны для элементов подгруппы скандия и РЗМ? Какие из них более устойчивы?
2. Почему при переходе от лантана к церию радиус атома уменьшается?
3. Чем объясняется существенное отличие свойств скандия от лантана и церия?
4. В какой структуре кристаллизуются металлы подгруппы скандия?
5. Назовите минералы с содержанием скандия, иттрия и лантана. Как получают эти металлы в промышленности?
6. Какова химическая активность металлов IIIB группы?
7. В чем особенности взаимодействия скандия с неметаллами?
8. Напишите уравнения реакции скандия с концентрированной и разбавленной серной кислотой.
9. Как изменяются основные свойства элементов в ряду «Sc – Y – Ti»? Будет ли оксид скандия взаимодействовать с щелочью?
10. Перечислите основные области применения скандия и РЗМ.

9. МЕТАЛЛЫ IVB ГРУППЫ

9.1. Общая характеристика металлов подгруппы титана

Титан возглавляет IVB группу Периодической системы Д. И. Менделеева. Кроме титана к ней относятся **цирконий** и **гафний**.

Электронная конфигурация валентных уровней выражена формулой $ns^2(n-1)d^2$, где n – номер внешнего энергетического уровня, совпадающего с номером периода. Соответственно максимальная валентность элементов IVB группы равна четырем. При возбуждении атома внешние s -электроны распариваются, поэтому титан и его аналоги могут проявлять валентность, равную двум. Несмотря на разнообразие степеней окисления, реализуемых этими элементами в соединениях, самой устойчивой является +4, так как при отдаче четырех электронов их атомы приобретают устойчивую конфигурацию из восьми электронов s^2p^6 , подобную конфигурации инертного газа.

Металлы цирконий и гафний обладают особенно близкими свойствами из-за лантаноидного сжатия, в пользу которого свидетельствуют практически равные радиусы их атомов (табл. 10).

Таблица 10

Свойства элементов IVB группы

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$R_{ат}, нм$	Плотность, г/см ³	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$	Степень окисления
Титан	$3d^2 4s^2$	1677	6,82	0,147	4,49	-1,63	+2, +3, +4
Цирконий	$4d^2 5s^2$	1855	6,84	0,160	6,25	-1,56	+2, +3, +4
Гафний	$5d^2 6s^2$	2222	14,9	0,162	13,31	-1,70	+2, +4

В ряду «Ti – Zr – Hf» устойчивость двух- и трехвалентного состояния уменьшается, а четырехвалентного, как было сказано выше, возрастает.

В свободном состоянии элементы подгруппы титана – серебристо-белые тугоплавкие металлы, по внешнему виду напоминающие сталь. Титан относится к легким, цирконий и гафний – к тяжелым металлам.

Титан, цирконий и гафний хорошо поддаются механической обработке. Однако присутствующие в составе примеси кислорода, азота, углерода, водорода отрицательно сказываются на их пластичности, ковкости, прочности на разрыв и других эксплуатационных характеристиках.

Кристаллический титан существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературный – α и высокотемпературный – β . Титан α -модификации имеет плотноупакованную гексагональную кристаллическую решетку, а β -титан – объемноцентрированную. Температура полиморфного превращения $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ составляет 882,5 °С. Титан парамагнитен, так как его атомная магнитная восприимчивость при 200 °С составляет 0,152.

Титан, цирконий и гафний образуют непрерывные твердые растворы друг с другом в обеих модификациях. Тройная система «Ti – Zr – Hf» является единственным примером системы, в которой реализуются два вида непрерывных твердых трехкомпонентных растворов в двух модификациях [14, с. 395].

Со многими переходными металлами они также образуют твердые растворы замещения, часто непрерывные. При этом по мере увеличения различий в электронной конфигурации атомов растворимость металлов в титане и его аналогах уменьшается, и появляется возможность образования промежуточных фаз с металлическими свойствами. Если при рассмотрении варианта «титан – 3d-металл» наблюдаются полная взаимная растворимость в первых трех системах («Ti – Sc», «Ti – V», «Ti – Cr») при высоких температурах ($\beta\text{-Ti}$) и отсутствие интерметаллических соединений, то растворимость последующих 3d-металлов в β -титане непрерывно уменьшается (Mn – 27, Fe – 22, Co – 14, Ni – 13 ат.% и т. д.), и неизбежно образование интерметаллидов разного состава с широкими областями гомогенности. Для циркония и гафния характерны те же закономерности.

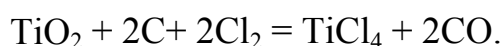
Характерной особенностью металлов подгруппы титана является образование твердых растворов и фаз внедрения с легкими неметаллами: H, B, C, N, O. Титан и его аналоги обладают способностью сильно поглощать водород. Фазам внедрения отвечают составы: MeH и MeH₂ (TiH₂, ZrH, ZrH₂ и т. д.).

9.2. Распространение в природе и способы получения

Титан является одним из самых распространенных химических элементов земной коры: его количество в поверхностных слоях Земли в два раза превышает общее содержание углерода и составляет 0,61 мас.%. Известно более ста минералов с различным содержанием титана: рутил (TiO₂);

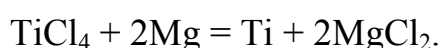
ильменит – (FeTiO₃), встречающийся в виде твердых растворов или механических смесей с магнетитом (Fe₃O₄) и называемых титаномагнетитом; перовскит (CaTiO₃); сфен (CaTiSiO₅). Часто титановые минералы сопутствуют железным рудам, причем руды с очень малым содержанием титана образуют мощные залежи. Кроме коренных титановых руд промышленное значение имеют россыпные месторождения, или титановые пески.

В связи с тем, что самостоятельных месторождений титановых руд не существует, получение титана затруднено необходимостью его концентрирования из природных источников. Наиболее удобным способом извлечения оказалось хлорирование, позволяющее вскрыть титановое сырье, не поддающееся обработке другими средствами. Ему подвергают различные рудные концентраты и шлаки, в которых титан содержится в окисленной форме – в виде диоксида титана. Хлорирование осуществляют при высокой температуре в присутствии восстановителей, например, углерода:



Полученный таким образом и очищенный перегонкой тетрахлорид титана является основным исходным материалом для промышленного производства металлического титана. Для его восстановления из тетрахлорида применяют натрий и магний, которые не образуют с титаном твердых растворов.

Сущность магнийтепмического метода получения металлического титана заключается во взаимодействии газообразного хлорида титана с жидким магнием:

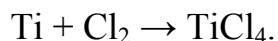


Реакцию проводят в атмосфере инертного газа (гелия или аргона). Образующийся в виде губки титан загрязнен хлоридом магния, поэтому его очищают посредством промывания в соляной кислоте, после чего подвергают переплавке в вакууме или в атмосфере инертного газа. Чистый титан пригоден для получения технических сплавов.

9.3. Химические свойства титана

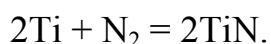
Взаимодействие с простыми веществами. Кислород, содержащийся в воздухе, окисляет титан (а также рений и гафний) до оксидов (ЭО₂), но лишь при высоких температурах. В атмосфере чистого кислорода титан горит при температуре 400–500 °С.

Взаимодействие металлов IVB группы с галогенами приводит к образованию тетрагалидов:



Расплавленная сера энергично реагирует с расплавленными титаном и цирконием, в результате чего получают сульфиды (ЭS_2).

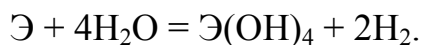
В обычных условиях титан, цирконий и гафний устойчивы к действию азота, но при нагревании горят в нем с образованием соответствующих нитридов:



Взаимодействуя с углеродом, титан дает карбид (TiC), образующий твердые растворы с металлами или с другими карбидами.

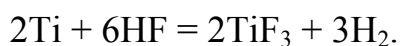
Титан, цирконий и гафний растворяют значительные количества водорода: около 2 г-ат на 1 г-ат металла (*грамм-атом* – это количество граммов элемента, численно равное его атомной массе).

Взаимодействие с водой и кислотами. Кипящая вода взаимодействует с металлами IVB группы с образованием на их поверхности соответствующих гидроксидов, выполняющих защитную функцию:



При действии паров воды на титан и его аналоги образуются оксиды (ЭO_2).

Галогенводородные кислоты влияют на титан, цирконий и гафний по-разному. Например, водный раствор плавиковой кислоты растворяет титан с образованием трифторида:



Однако на безводный жидкий фтороводород титан, цирконий и гафний реагируют образованием на поверхности тетрафторидов. Аналогичным образом указанные металлы отвечают на контакт с фтороводородом и хлороводородом в газообразном состоянии.

Концентрированная соляная кислота растворяет титан с образованием трихлорида титана (TiCl_3), однако на цирконий и гафний она не действует.

Кислородсодержащие кислоты реагируют с металлами IVB группы тоже по-разному. Серная с цирконием и гафнием не взаимодействует, но растворяет титан. Концентрированная серная кислота при нагревании восстанавливается титаном до диоксида серы:

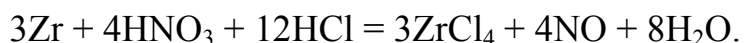


Из разбавленной серной кислоты титан, вследствие отрицательного значения своего электродного потенциала, вытесняет водород при нагревании.

Он устойчив и к действию азотной кислоты любой концентрации – это результат пассивации металла и образования плотных оксидных защитных пленок. При удалении такой пленки поверхность титана окисляется азотной кислотой до образования титановой кислоты (H_2TiO_3):



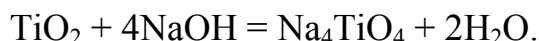
Титан, цирконий и гафний растворяются в царской водке:



9.4. Соединения титана, циркония и гафния

Из **оксидов** устойчивыми являются только оксиды четырехвалентных металлов. Они амфотерны и отличаются преобладанием основных свойств, усиливающихся от TiO_2 к HfO_2 .

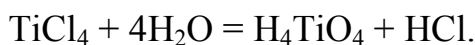
Оксиды TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 – это довольно инертные соединения, которые не взаимодействуют ни с водой, ни с разбавленными растворами кислот. При сплавлении с щелочами они образуют титанаты, цирконаты и гафнаты:



Гидроксиды титана, циркония и гафния осаждаются щелочами из растворов солей. Наиболее распространенные гидроксиды титана – титановая ортокислота (H_4TiO_4) и титановая мета-кислота (H_4TiO_3). Гидроксиды циркония ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) и гафния ($\text{Hf}(\text{OH})_4$) могут иметь различное строение.

Все перечисленные гидроксиды – белые студенистые вещества, легко переходящие в коллоидное состояние, растворяющиеся в щелочах, но нерастворимые в кислотах. Их основность усиливается от $\text{Ti}(\text{OH})_4$ к $\text{Hf}(\text{OH})_4$.

Тетрагалиды титана, циркония и гафния легко гидролизуются в растворах. Во влажном воздухе в процессе гидролиза тетрахлорид титана дымит с образованием хлороводорода:

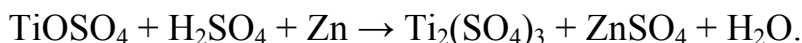


Соли титана (IV) при частичном гидролизе образуют соединения, содержащие титанил-ион (TiO^{2+}). Существуют соли титанила, например, (TiOSO_4) – сульфат титанила.

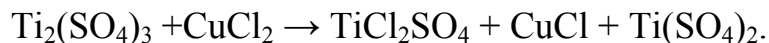
Соединения титана (IV) могут проявлять окислительные свойства. Так, при взаимодействии бесцветного сульфата титана (IV) с металлическим цинком реакционная смесь приобретает фиолетовый цвет, характерный для иона Ti^{3+} :



Однако с учетом гидролиза соли $Ti(SO_4)_2$ уравнение реакции (11) следует записать так:



Соли титана (III) обладают восстановительными свойствами, которые проявляются, например, в реакции $Ti_2(SO_4)_3$ с раствором хлорида меди (II). При этом фиолетовая окраска раствора $Ti_2(SO_4)_3$ исчезает, и образуется осадок хлорида меди (I) белого цвета:



Металлы IVB группы при взаимодействии с другими металлами образуют интерметаллические соединения.

9.5. Применение металлов подгруппы титана

Одним из важнейших свойств титана является высокая коррозионная стойкость во многих агрессивных средах. Она обусловлена образованием на его поверхности тонкой инертной пленки диоксида, отвечающего на взаимодействие с подлежащим слоем титана образованием низших оксидов, растворимых в металле. Последнее способствует прочному связыванию защитной пленки с поверхностью металла.

Наибольшая устойчивость титана наблюдается в водных растворах нейтральных солей. В морской воде и горячих концентрированных растворах хлоридов он значительно превосходит по коррозионной стойкости все известные нержавеющие стали и цветные металлы. Возникающая в некоторых случаях коррозия всегда протекает равномерно – без локализации в виде точек, язв и т. д.

Ценность такого конструкционного металла, как титан обусловлена также его значительной удельной прочностью – отношением предела прочности материала к его плотности.

Детали из титана и его сплавов в двигателях внутреннего сгорания снижают массу изделий почти на 30 %. Титан и его сплавы применяют,

когда требуется сочетание минимального веса с высокой прочностью, термической и коррозионной стойкостью. Они широко используются для изготовления деталей самолетов, космических аппаратов, котлов высокого давления, оборудования высокотемпературных процессов в химической и других отраслях промышленности. Титан востребован в виде листов для обшивки корпусов судов и литых деталей, выдерживающих длительное пребывание в морской воде, а также для покрытия внутренней поверхности смесительных барабанов, предназначенных для перемешивания агрессивных материалов.

В связи с достаточно высокой стоимостью листового титана большой интерес представляет его применение в виде плакировочного материала для изготовления биметаллических стальных листов.

Оксид титана TiO_2 используется в качестве катализатора в синтезе многих органических веществ. Белила на основе диоксида титана (титановые белила) характеризуются высокой прочностью, кислотостойкостью, отсутствием токсичности.

Сплавлением TiO_2 с BaCO_3 получают титанат бария BaTiO_3 , который отличается очень высокой диэлектрической проницаемостью. Кристаллы BaTiO_3 обладают способностью деформироваться под действием электрического поля. Благодаря перечисленным свойствам титанат бария применяют в электрических конденсаторах высокой емкости и малых размеров, в ультразвуковой аппаратуре и гидроакустических устройствах.

Нитриды и карбиды титана и его аналогов – соединения переменного состава. Они представляют собой кристаллические вещества, химически инертные, очень твердые, тугоплавкие, хорошо проводящие электрический ток. Ввиду высокой твердости карбид циркония эффективен для изготовления шлифовального материала и режущего инструмента, не уступающего алмазам при обработке стекла.

Способность титана и циркония поглощать водород, а также соединяться при высоких температурах с азотом, серой и кислородом лежит в основе их применения в качестве присадок при производстве сталей. Соединяясь с находящимися в расплавленной стали примесями в виде кислорода, азота, серы, водорода и др., титан предотвращает выделение последних при затвердевании сплава. Литые при этом получается однородным и не содержит пустот.

Кроме того присадка титана придает стали твердость и пластичность, а присадка циркония – твердость, вязкость, из-за чего используется в качестве легирующего компонента некоторых нержавеющей и жаропрочных сталей.

К важнейшим сплавам на основе циркония относятся *циркаллоны*, содержащие небольшое количество олова, железа, хрома и никеля. Цирконий добавляют к меди, что значительно повышает ее прочность, не уменьшая электрической проводимости. Качество алюминиевых сплавов также существенно повышается при добавлении к ним циркония.

Гафний используют в регулирующих и защитных устройствах атомных реакторов. Оксиды циркония, гафния и титана нашли широкое применение при изготовлении тугоплавких стекол и жаропрочной лабораторной аппаратуры.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие степени окисления свойственны атомам металлов подгруппы титана? Почему?
2. Охарактеризуйте химическую активность металлов IVB группы на основании стандартных электродных потенциалов.
3. Чем обусловлено образование непрерывных твердых растворов титана, циркония и гафния между собой?
4. Назовите природные минералы титана. Как получают титан в промышленности?
5. Как взаимодействуют металлы подгруппы титана с разбавленными и концентрированными серной и азотной кислотами?
6. Какими свойствами обладают высшие оксиды металлов подгруппы титана? Запишите уравнение реакции взаимодействия оксида титана (IV) с гидроксидом калия.
7. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV).
8. Чем обусловлена высокая коррозионная стойкость титана?
9. На каких свойствах титана и циркония основано их применение в качестве присадок к стали?
10. Охарактеризуйте поведение галогенидов титана в водных растворах.

10. МЕТАЛЛЫ VB ГРУППЫ

10.1. Общая характеристика металлов подгруппы ванадия

В VB группу входят ванадий, ниобий, тантал, нильсборий.

Электронная структура валентного уровня атомов этих элементов выражается общей формулой $(n-1)d^3ns^2$, где n – номер внешнего энергетического уровня. У атома тантала валентным орбиталям предшествует заполненная $(n-2)f^{14}$ оболочка.

При возбуждении атома ns^2 электроны распариваются, поэтому ванадий и его аналоги могут проявлять в своих соединениях самые различные степени окисления: +2, +3, +5. Однако более характерным для этих элементов является пятивалентное состояние, отвечающее максимальному числу неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне.

Атомный радиус ванадия заметно меньше, чем ниобия, а при переходе к танталу практически не изменяется, несмотря на появление у того нового электронного слоя (табл. 11). Последнее является результатом лантаноидного сжатия, из-за которого ниобий и тантал близки друг к другу по химическим свойствам.

Таблица 11

Свойства элементов VB группы

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	Плотность, г/см ³	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$	Степень окисления	$E_{и}, В Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$
Ванадий	$3d^3 4s^2$	1900	3400	0,134	5,96	-0,87	(+2), (+3), +4; +5	6,74
Ниобий	$4d^4 5s^1$	2470	4760	0,145	8,57	-1,10	(+3); +4; +5	6,88
Тантал	$5d^3 6s^2$	3000	5500	0,146	16,6	–	(+3); +4; +5	7,88

У атома ниобия наблюдается «проскок» одного электрона с $5s$ - на $4d$ -подуровень, что свидетельствует об энергетической близости этих подуровней.

В ряду «V – Nb – Ta» устойчивость соединений с низшей степенью окисления падает, а с высшей возрастает. Из табл. 11 следует также, что плотность металлов с увеличением порядкового номера закономерно возрастает.

В компактном состоянии все три металла – ванадий, ниобий и тантал – представляют собой вещества светло-серого цвета, хорошо поддающиеся механической обработке. Однако их механические свойства сильно зависят от чистоты: малейшие примеси водорода, углерода или азота повышают твердость и тем самым резко снижают пластичность металлов, делая их хрупкими. По сравнению с ванадием и танталом, ниобий в меньшей степени чувствителен к примесям внедрения и сохраняет высокую пластичность при введении в него легирующих элементов даже в больших концентрациях [7, с. 389].

Все перечисленные металлы характеризуются кубической объемно-центрированной кристаллической решеткой (ОЦК). Ванадий, ниобий и тантал в любых комбинациях образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и иными элементами: ванадий – с β -титаном, металлами подгруппы хрома, δ -марганцем, α -железом; ниобий и тантал – с β -модификациями металлов подгруппы титана, молибденом, вольфрамом.

В случаях, когда сочетание металлохимических факторов не благоприятствует полной взаимной растворимости при взаимодействии с *d*-металлами, получаются ограниченные твердые растворы с широкими областями гомогенности.

Для металлов VB группы характерно образование целого ряда нестехиометрических соединений как с другими переходными металлами (VFe, VFe₃, VCo₃, VPd₂, NbPd₃, NbPt₃, TaPd₂ и т. д.), так и между собой (TaV₂). Многие из этих соединений при низких температурах обладают сверхпроводимостью.

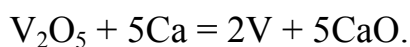
10.2. Распространение в природе и способы получения

Несмотря на то, что ванадий довольно широко распространен в природе ($1,5 \cdot 10^{-2}$ мас.%), самостоятельных рудных месторождений он не образует и часто сопутствует другим элементам в полиметаллических рудах. Содержание ниобия и тантала в земной коре значительно меньше: Nb – $2 \cdot 10^{-4}$ мас.%; Ta – $2 \cdot 10^{-5}$ мас.%.

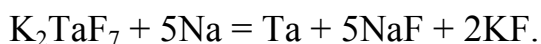
Наиболее известными источниками ванадия являются минералы ванадинит (Pb₅(VO₄)₃Cl) и патронит (VS_{2-2,5}). Ниобий встречается в виде колум-

бита ((Fe, Mn)(NbO₃)₂) и пироклора ((Ca, Na)₂(Nb, Ta, Ti)₂O₆(O, OH, F)). Тантал относится к числу рассеянных элементов и в природных минералах всегда присутствует совместно с ниобием вследствие близости их физических и химических свойств. Так танталит (Fe(TaO₃)₂) можно найти в изоморфных смесях с колумбитом, содержащих марганец (II).

Поскольку ванадий сопутствует железным рудам, его добывают в процессе переработки шлаков черной и цветной металлургии. С помощью восстановления этих руд извлекают феррованадий, феррониобий, ферротантал для технических целей. Чистый ванадий обычно получают металлотермическим методом восстановления пентаоксида ванадия:



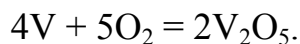
Ниобий и тантал извлекают путем электролиза их оксидов (V), расплавленных в комплексных фторидах, или посредством металлотермии – восстановлением двойных солей:



Ванадий, ниобий и тантал высокой чистоты получают методом зонной плавки в вакууме.

10.3. Химические свойства металлов подгруппы ванадия

Взаимодействие с простыми веществами. В свободном виде элементы подгруппы ванадия устойчивы на воздухе и в воде. Однако при высоких температурах эти металлы горят с образованием оксидов (V):



Галогены при нагревании окисляют ниобий и тантал до пентагалидов (ЭГ₅), однако для ванадия известен лишь пentaфторид (VF₅).

Водород связывается с металлами подгруппы ванадия непрерывно (нестехеометрически). При этом возникают твердые растворы гидридов с металлами.

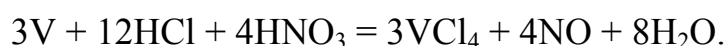
С азотом ванадий, ниобий и тантал при 1000 °С образуют нитриды переменного состава (MeN, Me₂N и др.). В расплавленном состоянии эти металлы реагируют с углеродом, создавая карбиды переменного состава (MeC, Me₂C и др.). В порошкообразном виде представители VB группы взаимодействуют с неметаллами, такими как сера, фосфор, бор и кремний.

Взаимодействие со сложными соединениями. Вода и растворы щелочей не действуют на металлы VB группы. Соляная и серная кислоты в обычных условиях также не разрушают защитные оксидные пленки на их поверхности.

Лучше всего металлы подгруппы ванадия растворяются в смесях кислот, одна из которых выступает окислителем, а другая – источником лигандов. Универсальным реагентом, растворяющим все три металла, является смесь азотной и плавиковой кислот:

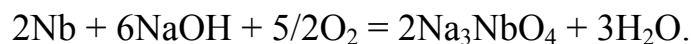


Ванадий реагирует с плавиковой кислотой, а также с кислотами, выступающими в качестве окислителей, и с царской водкой:



Ниобий и тантал устойчивы не только в индивидуальных кислотах-окислителях, но и в царской водке. Следовательно, инертность металлов в кислых средах возрастает от ванадия к танталу. В этом же направлении увеличивается потенциал ионизации $E_{\text{и}}$ (см. табл. 11), что коррелирует с ростом благородности (степени инертности) данных металлов.

Все они в присутствии кислорода воздуха активно взаимодействуют с расплавами щелочей:



В целом химическая устойчивость металлов подгруппы ванадия в агрессивных средах несколько выше, чем металлов подгруппы титана.

Соединения ванадия, ниобия, тантала. Оксиды этих металлов – твердые кристаллические вещества. Среди них наиболее устойчивыми являются оксиды состава $\text{Э}_2\text{O}_5$, кислотные свойства которых ослабевают от V_2O_5 к Ta_2O_5 . В отличие от ниобия и тантала ванадий способен образовывать оксид (+4) VO_2 .

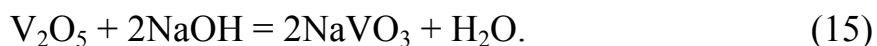
Высший оксид ванадия V_2O_5 (порошок красно-оранжевого цвета) довольно плохо растворяется в воде, сообщая раствору кислую реакцию среды за счет образования слабых ванадиевых кислот:

- HVO_3 – метаванадиевая кислота;
- H_3VO_4 – ортованадиевая;
- $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ – диванадиевая.

Метаванадиевая кислота по силе близка к уксусной.

Для ванадия характерно образование изополикислот с общей формулой $xV_2O_5 \cdot yH_2O$. Например, при $x = 5$, $y = 3$ получается декаванадиевая кислота $H_6V_{10}O_{28}$. Поликислоты возникают из монокислот путем конденсации, когда две или несколько молекул монокислот отщепляют воду, создавая новые соединения.

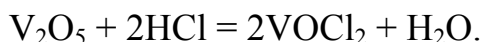
Пентаоксид диванадия легко взаимодействует с щелочами с образованием ванадатов:



Реакция (15) подтверждает кислотный характер высшего оксида ванадия. Однако V_2O_5 взаимодействует и с кислотами, что доказывает не столько амфотерность высшего оксида ванадия, сколько его окислительный эффект, например, при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой:

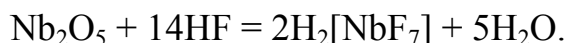


При взаимодействии с разбавленной соляной кислотой V_2O_5 проявляет амфотерность:

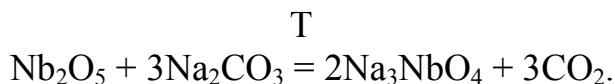


В слабокислой среде устойчивость $V(+5)$ возрастает, в сильноокислой для него более характерно образование производных $V(+4)$. Существование катионов V^{+5} и V^{+4} в кислых средах маловероятно: ванадий в этих условиях существует в виде оксопроизводных – ванадил-ионов (VO_2^+) и (VO^{2+}).

Высшие оксиды ниобия и тантала нерастворимы в воде, но растворяются в горячих серной и плавиковой кислотах:

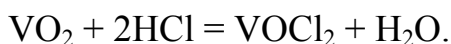


Кроме того, Nb_2O_5 и Ta_2O_5 можно перевести в раствор путем их сплавления с щелочами или карбонатами щелочных металлов:



Оксид тантала (+5) взаимодействует подобно оксиду ниобия, но менее энергично.

Оксид ванадия (+4) обладает более выраженными основными свойствами по сравнению с V_2O_5 . Например, VO_2 легко растворяется в кислотах с образованием производных ванадила VO^{2+} :



Низшие оксиды ванадия относятся к соединениям переменного состава с сильно выраженной нестехиометрией: оксид ванадия (+2) может существовать в интервале составов $\text{VO}_{0,9-1,3}$, а оксид ванадия (+3) – в интервале $\text{VO}_{1,6-1,8}$.

Все соединения ванадия (+5) проявляют окислительные свойства, в то время как соединения ванадия (+2) обладают выраженными восстановительными свойствами: неустойчивы и легко окисляются на воздухе, переходя в соединения ванадия (+3).

10.4. Применение металлов подгруппы ванадия и их соединений

Ванадий широко используют для легирования сталей, поскольку он способствует облагораживанию структуры сплава, удалению из него азота, улучшению механических свойств: повышению пластичности, устойчивости к истиранию и удару, коррозионной стойкости и твердости. Ванадиевые стали применяются в производстве локомотивов, авиационных и тракторных моторов.

Соединения ванадия находят применение в химической промышленности в качестве катализаторов, например, в производстве серной кислоты контактным методом. Оксид ванадия V_2O_5 используют для окрашивания стекла и керамики.

Ниобий, благодаря способности адсорбировать различные газы при нагревании, применяют в вакуумной технике, радиотехнике, радиолокационной и рентгеновской аппаратуре. Кроме того, металлический ниобий в некоторых случаях может заменять платину и служить для изготовления тиглей, дистилляционных приборов в химических лабораториях.

Сплавы ниобия и тантала, обладающие высокой термостойкостью и превосходными механическими характеристиками, являются незаменимым материалом в производстве сверхзвуковых самолетов, ракет, межпланетных станций и др.

Стали, содержащие ниобий, используют при создании реактивных турбин, цилиндров высокого давления, вращающихся и других деталей, подвергающихся сильным механическим воздействиям. Поскольку металлический ниобий увеличивает прочность сварного шва, стали с различным его содержанием служат для сварки металлов.

Металлический тантал, характеризующийся высокой кислотостойкостью и способностью пассивироваться, востребован в химической промышленности при изготовлении дистилляционных аппаратов, трубопроводов, змеевиков для охлаждения или нагревания, кипятильников, резервуаров, электродов и т. д. Он служит катализатором в процессе получения искусственных алмазов из графита. Применяется в производстве термостойких, жаропрочных, сверхтвердых, нержавеющей сплавов, обладающих высокой химической стойкостью.

В электронной промышленности из тантала и ниобия делают криотроны – мельчайшие детали в ЭВМ. В медицине тонкие танталовые нити служат для сшивания кровеносных сосудов, а более толстые используются в костной хирургии.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему радиус атома тантала больше, чем радиус ниобия?
2. Какие степени окисления характерны для атомов элементов подгруппы ванадия? Какая из них является наиболее устойчивой?
3. Перечислите природные минералы ванадия. Каким образом получают ванадий в промышленности?
4. В чем особенность взаимодействия металлов подгруппы ванадия с водородом?
5. При каких условиях ванадий, ниобий и тантал взаимодействуют с кислотами; с щелочами?
6. Какими свойствами обладает высший оксид ванадия? Какие кислоты ему соответствуют?
7. Как переводят в раствор высшие оксиды ниобия и тантала?
8. Охарактеризуйте особенности химических свойств оксида ванадия (II).
9. Где находят применение ванадий, ниобий и тантал?
10. Какими свойствами обладают стали, содержащие ванадий и тантал?

11. МЕТАЛЛЫ VIB ГРУППЫ

11.1. Общая характеристика металлов подгруппы хрома

В подгруппу хрома входят *d*-элементы: **хром, молибден и вольфрам**.

Они находятся в VIB группе Периодической системы. Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы – $(n-1)d^4ns^2$ или $(n-1)d^5ns^1$. Валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням.

В нормальном состоянии хром и молибден имеют на внешнем слое по одному электрону (за счет провала электрона), а вольфрам – два, поэтому данным элементам характерны металлические свойства. Общее число валентных электронов равно шести, что аналогично номеру группы и количеству валентных электронов для элементов главной подгруппы. В отличие от элементов главной подгруппы *d*-элементы VI группы образуют связи за счет орбиталей внешнего и предвнешнего слоев.

Хром, молибден и вольфрам являются тяжелыми металлами. В виде простых веществ они представляют собой блестящие серебристо-белые металлы, отличающиеся большой твердостью и высокой температурой плавления, которая увеличивается от хрома к вольфраму (табл. 12).

Таблица 12

Свойства элементов подгруппы хрома

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$	Степень окисления	ОЭО	Плотность металла, г/см ³
Хром	$4s^1 3d^5$	1890	0,125	6,8	(+2) – 1,18 (+3) – 0,74	+2, +3, +6	1,6	7,19
Молибден	$5s^1 4d^5$	2620	0,139	7,1	(+3) – 0,2	+3, +6	1,8	10,22
Вольфрам	$6s^2 5d^4$	3387	0,140	8,0	(+3) +0,11 (+6) +0,68	+3, +6	1,7	19,35

Хром, молибден и вольфрам характеризуются объемноцентрированной кубической кристаллической решеткой.

В своих соединениях они проявляют только положительные степени окисления. Для хрома наиболее устойчивы степени окисления +3 и +6, а для молибдена и вольфрама +6. В соединениях с низшей степенью окисления элементы проявляют металлические свойства, а в соединениях с высшей степенью окисления демонстрируют неметаллический характер, кислотные свойства и способность образовывать ковалентные связи.

Металлические свойства и химическая активность элементов в ряду «Cr – Mo – W» понижаются. Во многом их характеристики зависят от степени чистоты и измельчения. Металлы, имеющие высокую степень чистоты, легко поддаются прокатыванию, протягиванию, штамповке. При загрязнении углеродом, азотом и другими элементами они становятся хрупкими и теряют пластичность.

Технический загрязненный хром является самым твердым из всех металлов. Он всегда считался очень хрупким материалом, почти не обладающим пластическими свойствами, однако сейчас посредством переплавки электронным лучом в вакууме получен пластичный хром.

Молибден и вольфрам имеют почти одинаковые атомные и ионные радиусы, поэтому по свойствам ближе друг другу, чем к хрому. Но в целом металлохимические свойства хрома, молибдена и вольфрама мало отличаются, из-за чего и образуют между собой непрерывные твердые растворы. Хром дает их с β -Ti, V, α -Fe, которые тоже обладают ОЦК-решетками. Молибден не создает непрерывных твердых растворов с железом, но непрерывно растворим в аналогах ванадия – ниобии и тантале. Вольфрам также образует непрерывные твердые растворы с ванадием, ниобием, танталом и ограниченные – с титаном.

Наибольшее количество промежуточных фаз в виде соединений переменного состава возникает при взаимодействии металлов подгруппы хрома с элементами триады железа и платиновыми металлами (CrFe, CrNi₃, CrCo₃, MoNi₃, WCo, WCo₃, CrPt₃, CrPd и т. д.).

Характерными для всех переходных металлов вообще и подгруппы хрома в частности являются фазы внедрения. Особенно много фаз внедрения металлы подгруппы хрома образуют с бором, причем разнообразие таких соединений уменьшается в ряду «Cr – Mo – W»: Cr₄B, Cr₃B, Cr₂B, Cr₅B₂ и т. д. Возможность формирования боридов разного состава обусловлена особенностями атома бора. Число металлоподобных карбидов и нитридов для элементов VIB группы значительно меньше.

11.2. Распространение в природе и способы получения

Содержание хрома в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-3}$ мас.%, молибдена – $1,5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, а вольфрама – $3 \cdot 10^{-4}$ мас.%.

К наиболее распространенным природным минералам относятся хромистый железняк ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$), крокоит (PbCrO_4), молибденовый блеск (MoS_2), шеелит (CaWO_4).

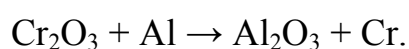
Выделение хрома, вольфрама, молибдена из природных руд осуществляется двумя путями:

- 1) получением ферросплавов;
- 2) получением чистых металлов.

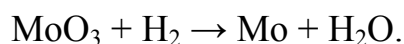
Ферросплавы образуются посредством совместного восстановления оксидов хрома, вольфрама, молибдена и оксида железа. Например, восстановление $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ в электропечах углеродом дает феррохром, представляющий собой сплав, содержащий 60–65 % хрома и 4–6 % углерода. В составе ферромolibдена и ферровольфрама количество молибдена и вольфрама достигает 50 %.

Чистые металлы извлечь сложнее, из-за того что Cr, Mo и W, будучи тугоплавкими, при высоких температурах обладают высокой химической активностью. В связи с этим вычленять их обычными пирометаллургическими методами невозможно.

Чистый хром получают методом алюмотермии:



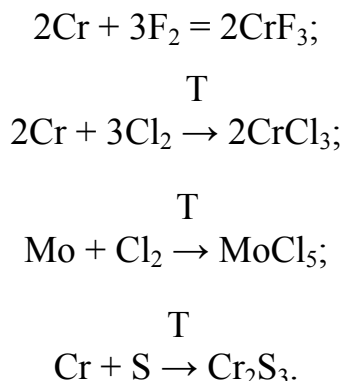
Для получения молибдена и вольфрама сначала из природных руд добывают их триоксиды, которые затем восстанавливают водородом:



11.3. Химические свойства металлов подгруппы хрома

Взаимодействие с простыми веществами. Химическая активность металлов подгруппы хрома в обычных условиях очень низкая: они устойчивы и на воздухе, и в воде. Взаимодействию с влагой препятствует поверхностная оксидная пленка.

В обычных условиях металлы подгруппы хрома реагируют только с фтором, а с остальными неметаллами реакция возможна лишь при нагревании:

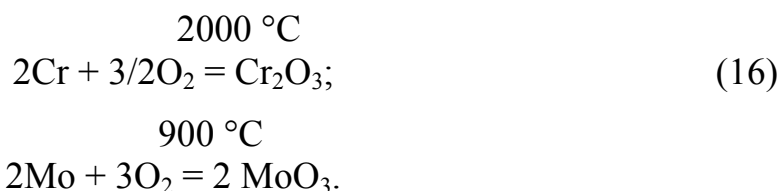


При взаимодействии с неметаллами металлы подгруппы хрома могут образовывать соединения:

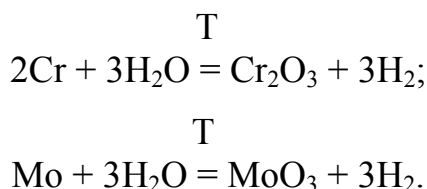
- стехиометрические – CrCl_3 , MoO_3 , WF_6 ;
- нестехиометрические – Cr_7C_3 , Cr_3Si , MoC_2 , Mo_3N , WC , W_2B).

В стехиометрических соединениях металлы подгруппы хрома проявляют валентность от двух до шести: CrBr_2 , MoCl_5 , MoS_2 , WSe_2 , WBr_5 и т. д.

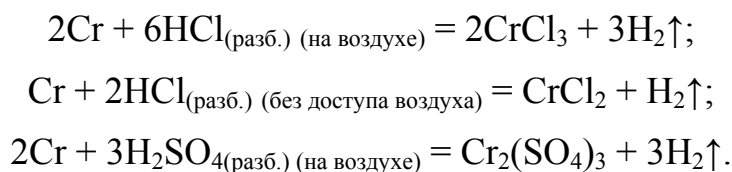
Хром горит в кислороде при температуре выше 2000°C и окисляется до Cr_2O_3 , тогда как молибден и вольфрам при нагревании до 900°C превращаются в оксид металла (VI):



Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами. При высокой температуре раскаленные металлы взаимодействуют с парами воды:

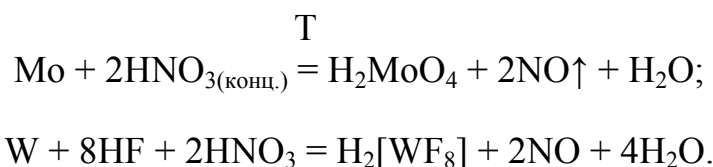


Металлический хром при обычной температуре растворяется в разбавленных галогеноводородных кислотах и серной кислоте. На воздухе образуются соли хрома (III), а при его отсутствии – соли хрома (II):

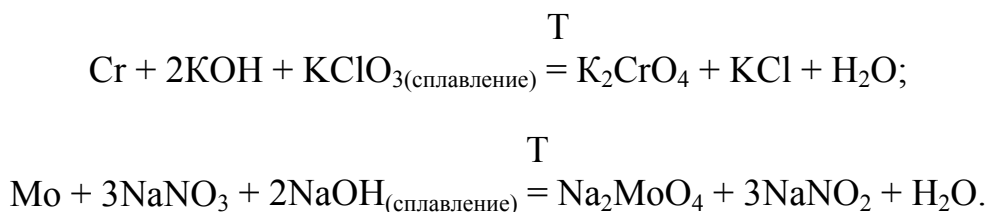


Под действием азотной кислоты и царской водки металлический хром пассивируется. Молибден и вольфрам пассивируются под влиянием концентрированных серной и азотной кислот при обычной температуре. Пассивность данных металлов объясняется образованием на их поверхности тонкой сплошной защитной пленки.

Металлический молибден растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте и царской водке. Вольфрам более устойчив и растворяется только в царской водке или смеси концентрированных кислот HNO_3 и HF :



С щелочами металлы подгруппы хрома не взаимодействуют, но растворяются в щелочных расплавах в присутствии окислителей:



11.4. Соединения элементов подгруппы хрома

Наиболее устойчивыми являются соединения хрома (III, VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI).

Соединения хрома и его аналогов в низших степенях окисления обладают основными свойствами и выступают восстановителями. Соединения элементов в высших степенях окисления характеризуются кислотными особенностями и являются сильными окислителями.

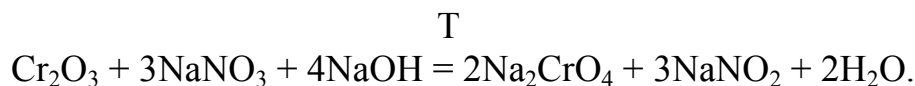
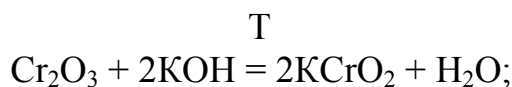
Оксиды металлов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 считаются кислотными оксидами (ангидридами кислот H_2MeO_4), которые под действием расплавленных щелочей или карбонатов щелочных металлов превращаются в соли типа Na_2MeO_4 : хроматы, молибдаты и вольфраматы. Под действием галогеноводородов они образуют оксигалогениды MeOГ_4 или $\text{MeO}_2\text{Г}_2$.

11.4.1. Соединения хрома (III)

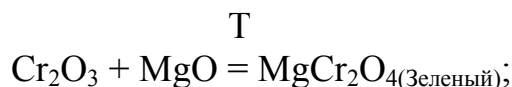
К устойчивым соединениям хрома относятся оксид Cr_2O_3 и его производные.

Оксид хрома Cr_2O_3 – темно-зеленое, тугоплавкое, твердое вещество, по твердости соизмеримое с корундом. Оксид хрома (III) не растворяется в воде и кислотах.

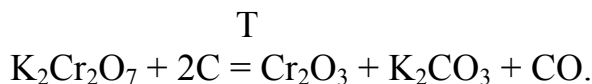
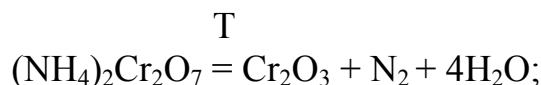
При сплавлении Cr_2O_3 с щелочами или щелочно-окислительной смесью получают соединения хрома (III) и хрома (VI) соответственно:



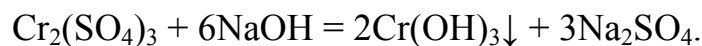
При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами двухвалентных металлов образуются окрашенные соединения типа $\text{Me} [\text{Cr}_2\text{O}_4]$:



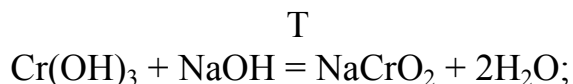
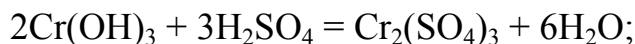
Получают оксид хрома (III) в результате непосредственного взаимодействия хрома с кислородом по реакции (16) или при прокаливании соединений хрома (VI):



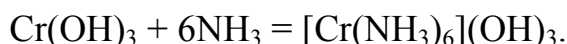
Оксиду хрома (III) соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Поскольку оксид Cr_2O_3 не растворяется в воде, гидроксид хрома (III) получают косвенным путем из солей хрома (III) в виде аморфного осадка зеленого цвета, малорастворимого в воде:



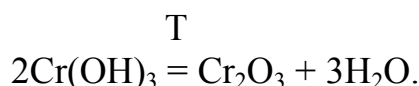
Гидроксид хрома (III), являясь амфотерным соединением, растворяется в кислотах и щелочах, образуя соли-хромиты:



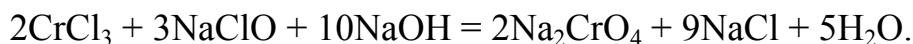
Гидроксид хрома (III) растворяется также в избытке аммиака с образованием комплексного соединения – гидроксида гексаамминхрома (III):



При нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_3$ разлагается на соответствующий оксид и воду:



Соединения хрома (III) при взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства:



Все соединения хрома (III) являются токсичными.

11.4.2. Соединения хрома (VI)

Соединения хрома в высшей степени окисления проявляют кислотные и окислительные свойства. Хром в степени окисления +6 существует в виде устойчивых соединений, содержащих оксоанионы: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (дихроматы) и CrO_4^{2-} (хроматы).

Оксид хрома (VI) CrO_3 (хромовый ангидрид) представляет собой расплывающиеся в воздухе кристаллы темно-красного цвета, хорошо растворимые в воде с образованием хромовых кислот, обладающих окислительными свойствами.

Хромовые кислоты – кислоты средней силы в виде высокотоксичных растворов желтого, оранжевого или красного цветов, устойчивые только в растворах:

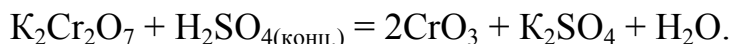


(хромовая кислота, соли – хроматы);

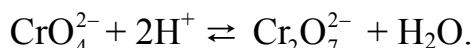


(двуххромовая кислота, соли – дихроматы или бихроматы).

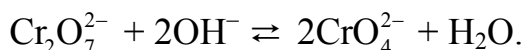
Получают CrO_3 при взаимодействии насыщенного раствора дихромата калия с концентрированной серной кислотой:



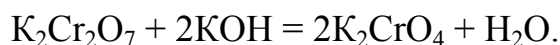
Соли хрома (VI) – хроматы (CrO_4^{2-}) в кристаллическом виде и в растворе имеют желтую окраску, а дихроматы ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – оранжевую. Хромат-ионы устойчивы в нейтральной и щелочной средах, дихромат-ионы – в кислой среде. Поэтому при подкислении водных растворов хроматов происходит образование дихроматов, и раствор из желтого становится оранжевым:



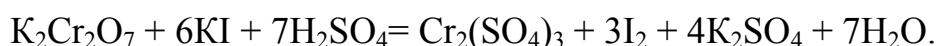
В щелочной среде дихромат-ион, наоборот, превращается в хромат-ион, из-за чего раствор приобретает желтую окраску:



Таким образом, в кислой среде существуют дихроматы, в щелочной – хроматы:



Хроматы и особенно дихроматы, будучи сильными окислителями ($E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ В}$), легко вступают в окислительно-восстановительные реакции даже в обычных условиях:



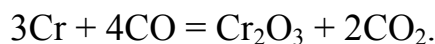
Соли хрома (VI) токсичны. Смертельная доза $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для взрослого человека составляет всего 0,3 г.

11.4.3. Другие соединения хрома, молибдена, вольфрама

Хром, молибден и вольфрам образуют с азотом, углеродом, кремнием и бором соединения интерметаллидного характера.

Нитриды – это соединения с азотом, которые представляют собой металлоподобные вещества, но менее прочные, чем нитриды титана или ванадия.

Карбиды хрома, молибдена и вольфрама образуются при непосредственном взаимодействии металлов с углеродом или с монооксидом углерода:



Карбиды представляют собой кристаллические тугоплавкие вещества очень большой твердости. При обычных температурах они устойчивы к действию различных реагентов, а при высоких на них действуют концентрированные окисляющие кислоты.

Силициды и бориды хрома, молибдена и вольфрама, образовавшиеся при участии кремния и бора соответственно, – это очень твердые, тугоплавкие и химически инертные вещества. Они могут применяться в качестве защитных слоев на поверхности металлов, эксплуатируемых при высоких температурах.

11.5. Применение металлов подгруппы хрома и их соединений

Основным потребителем хрома является металлургическая промышленность. В современном машиностроении хром, молибден и вольфрам используются в качестве легирующих компонентов сталей и сплавов цветных металлов.

Хром придает им прочность, твердость и коррозионную стойкость, снижает пластичность. Как легирующий металл он востребован при создании нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов.

Хром широко используется для покрытия различных металлических деталей, защищая их от коррозии. Причем покрытие обычно наносят электролитическим способом.

Молибден является ценным компонентом жаропрочных сплавов и основным сырьем для их изготовления. Высокая температура плавления и хорошие механические свойства делают эти сплавы весьма перспективными.

Молибден и вольфрам идут на производство высококачественных специальных легированных сталей. Вольфрам в сплавах способствует повышению их твердости и износостойкости.

Молибден и вольфрам используют в вакуумных приборах, электродах, обычных лампах накаливания и т. д. Высокая плотность вольфрама допускает его применение в гигроскопических приборах.

Вольфрам применяют для изготовления нитей накала электроламп, выпрямителей переменного тока и антикатодов рентгеновских трубок. Некоторые его соединения используют в качестве катализатора при производстве высококачественных марок бензина.

Карбид вольфрама, почти не уступающий по твердости алмазу, служит сырьем для металлокерамических пластинок при изготовлении режущего инструмента, резцов, сверл и фрез, способных обрабатывать самые твердые поверхности. Материал для пластинок состоит из карбида вольфрама в виде тонкого кристаллического порошка, распределенного в кобальте. Твердосплавный инструмент производят также электродуговой наплавкой с использованием карбидов вольфрама, молибдена и хрома [10, с. 289].

Хроматы стронция, свинца и кадмия применяют для создания красок. В химической промышленности хроматы и дихроматы используют как окислители. Смесь насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной серной кислоты (хромовая смесь) востребована в лабораториях для мытья посуды.

Оксид хрома Cr_2O_3 эффективен в качестве шлифующего и полирующего сталь материала.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте характеристику физических свойств металлов подгруппы хрома.
2. Изобразите электронную конфигурацию валентного уровня атома хрома. Будет ли наблюдаться отличие в строении валентного уровня для молибдена и вольфрама?
3. Назовите основные степени окисления хрома. Чем объясняется их многообразие?
4. Определите степень окисления хрома в следующих соединениях: Cr_2O_3 , $BaCrO_4$, $CaCr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Fe(CrO_2)_2$.
5. Как изменяются восстановительные свойства в ряду «хром – молибден – вольфрам»?
6. Как зависят кислотные свойства соединений элементов VIB подгруппы от степени их окисления?
7. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III) с растворами: а) серной кислоты, б) концентрированного гидроксида калия.
8. Какие продукты получаются при гидролизе сульфата хрома (III)? Напишите уравнение реакции. Добавление каких веществ будет способствовать ослаблению гидролиза сульфата хрома (III)?
9. Почему при взаимодействии растворов $Cr_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2S$ в осадок выпадает гидроксид хрома (III)? Напишите уравнение реакции.
10. На чем основано применение металлов подгруппы хрома в промышленности?

12. МЕТАЛЛЫ VIIB ГРУППЫ

12.1. Общая характеристика металлов подгруппы марганца

К подгруппе марганца относятся *d*-элементы: **марганец, технеций и рений**.

Они находятся в VIIB группе Периодической системы. Общая электронная формула валентного слоя электронов данной подгруппы может быть записана $(n-1)d^5ns^2$, поскольку валентные электроны относятся к двум энергетическим уровням.

В нормальном состоянии все атомы имеют на внешнем слое по два электрона, поэтому для этих элементов характерны металлические свойства.

Общее число валентных электронов составляет 7, что равно номеру группы и числу валентных электронов в элементах главной подгруппы. В отличие от элементов главной подгруппы VIIA группы, *d*-элементы образуют связи за счет орбиталей внешнего и предвнешнего слоев.

Марганец, технеций и рений относятся к числу тяжелых металлов. В виде простых веществ они представляют собой типичные блестящие металлы с высокой температурой плавления, увеличивающейся от марганца к рению.

В своих соединениях эти элементы проявляют только положительные степени окисления (2, 3, 4, 6, 7). Для марганца наиболее устойчивы степени окисления +2, +4, +7, а для технеция и рения +7. В соединениях с низшей степенью окисления элементы проявляют металлические свойства, а с высшей степенью окисления обнаруживают неметаллический характер, кислотные свойства и способность образовывать ковалентные связи.

Металлические свойства и химическая активность металлов в ряду «Mn – Tc – Re» понижается (табл. 13), хотя частично это зависит от уровня их чистоты и степени измельчения. Технеций и рений имеют близкие атомные и ионные радиусы, поэтому по характеристикам ближе друг другу, чем к марганцу.

Из табл. 13 следует, что первый потенциал ионизации $E_{\text{и}}$ в ряду «Mn – Tc – Re» изменяется рывками: от марганца к технецию уменьшается (в связи с увеличением атомного радиуса), а от технеция к рению заметно возрастает, хотя атомные радиусы последних двух элементов близки. Это связано с проникновением *6s*-электронов рения под экран заполненной

4f-электронной оболочки. Увеличение первого потенциала ионизации у рения приводит к возрастанию химической благородности этого металла по сравнению с его более легкими аналогами.

Таблица 13

Свойства элементов подгруппы марганца

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E_{Me^{n+}/Me^0}^0, В$	Степень окисления	ОЗО	Плотность, г/см ³
Марганец	$4s^2 3d^5$	1245	0,128	7,40	-1,18	+2, +4, +7	1,5	7,44
Технеций	$5s^2 4d^5$	2200	0,136	7,28	+0,47	+7	1,9	11,49
Рений	$6s^2 5d^5$	3190	0,138	7,87	+0,37	+7	1,9	21,09

Марганец и рений заметно отличаются по уровню электроотрицательности и особенно по температуре плавления, поэтому между собой они образуют лишь ограниченные твердые растворы и металлидные фазы переменного состава. Близость свойств технеция и рения обуславливает образование между ними непрерывного ряда твердых растворов.

Непрерывные твердые растворы с другими металлами создает только γ -марганец (с ГЦК-решеткой). Причем в качестве его партнеров выступают 3d-металлы, обладающие близкими с марганцем значениями атомных радиусов: V, γ -Fe, β -Co, Ni, Cu. Рений непрерывные твердые растворы дает лишь с металлами, обладающими ГПУ-структурой: Ru, Os, α -Co.

С большинством металлов Периодической системы Д. И. Менделеева марганец и рений создают ограниченные твердые растворы и соединения. Рений в отличие от марганца не дает соединений переменного состава, тогда как марганец образует их с платиной, золотом, никелем, железом, кобальтом, алюминием: $MnNi_3$, $MnPt_3$, $MnPt$, Mn_3Au и т. д.

12.2. Распространение в природе и способы получения

Содержание марганца в земной коре составляет 0,1 %. В природе он встречается в виде различных соединений: пиролюзит (MnO_2), браунит (Mn_2O_3), гаусманит (Mn_3O_4), родонит ($MnSiO_3$).

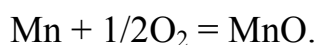
Рений является более редким элементом, и его содержание в земной коре в виде ничтожных примесей к различным минералам не превышает $7 \cdot 10^{-8}\%$.

Для получения чистого марганца используют электролиз хлорида или сульфата марганца (II) в щелочном растворе в присутствии сульфата аммония. Востребован также алюмотермический метод восстановления диоксида марганца, но основная масса производится путем совместного восстановления железных и марганцевых руд в виде ферромарганца – сплава железа с марганцем, содержание которого достигает 80 %. Ферромарганец применяют в черной металлургии при обработке сталей и чугунов.

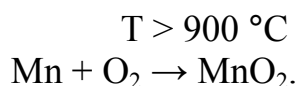
Рений получают с помощью восстановления перрената калия металлическим калием с последующим спеканием получившегося порошкообразного вещества в вакууме или в атмосфере благородных газов – аргона или гелия.

12.3. Химические свойства марганца и его аналогов

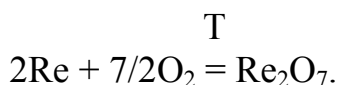
Взаимодействие с простыми веществами. Марганец легко окисляется кислородом из воздуха, однако образующаяся на его поверхности оксидная пленка препятствует дальнейшему окислению:



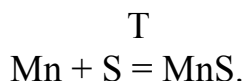
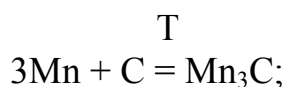
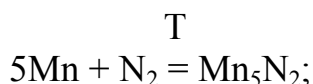
В атмосфере кислорода марганец сгорает с образованием оксидов, состав которых зависит от температуры:



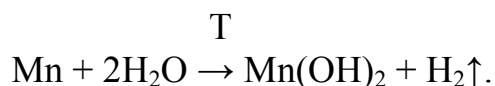
Рений на воздухе или в токе кислорода при нагревании окисляется с образованием оксида рения (VII):



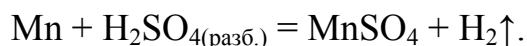
В порошкообразном состоянии и при нагревании марганец может взаимодействовать с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием:



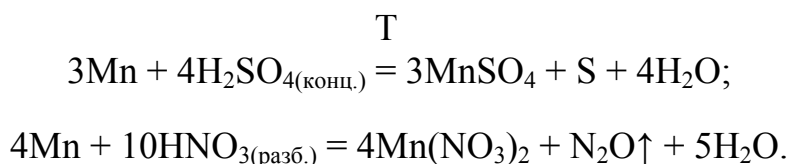
Порошкообразный марганец при нагревании разлагает воду:



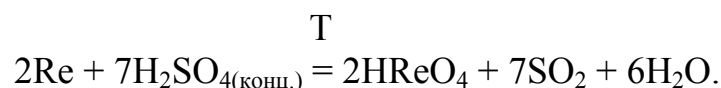
Взаимодействие с кислотами и щелочами. С разбавленными кислотами взаимодействует только марганец, имеющий отрицательное значение стандартного электродного потенциала (см. табл. 13):



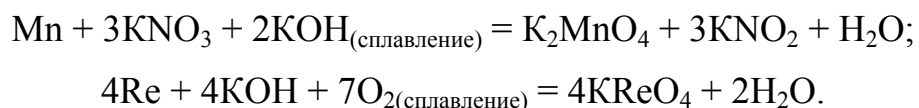
В холодных концентрированных азотной и серной кислотах металлический марганец, технеций и рений пассивируются. Реакция с этими кислотами протекает при нагревании:



Технеций и рений – малоактивные металлы, поэтому при взаимодействии с разбавленной HNO_3 вытесняют оксид азота NO по схеме (4), а реагируя при нагревании с концентрированной H_2SO_4 , диоксид серы SO_2 по схеме (2). Сами металлы при этом окисляются до высшей степени окисления +7:



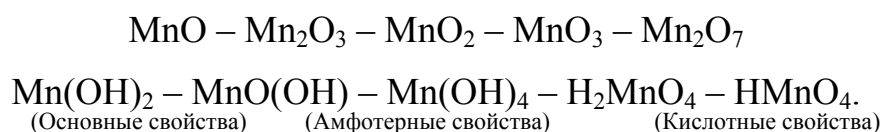
С щелочами металлы подгруппы марганца не взаимодействуют, но в щелочных расплавах в присутствии окислителей реакция может протекать:



12.4. Соединения марганца

С кислородом марганец образует ряд оксидов: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 и Mn_3O_4 – смешанный оксид $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. В зависимости от степени окисления марганца изменяются свойства и характер его оксидов и соответствующих им гидроксидов. Так, с увеличением степени окисления кислотные свойства соединений усиливаются, а основные уменьшаются.

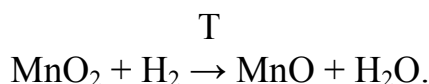
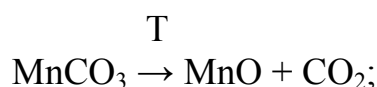
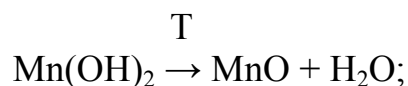
Соединения марганца (II) и марганца (III) проявляют основные свойства, марганца (IV) – амфотерные свойства, марганца (VI) и марганца (VII) – кислотные свойства:



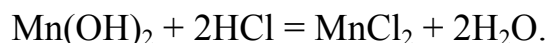
12.4.1. Соединения марганца (II)

Двухвалентное состояние марганца считается одним из самых устойчивых, поэтому существует довольно большое число его соединений. Оксид марганца (II) представляет собой кристаллы серо-зеленого цвета, обладающие полупроводниковыми свойствами.

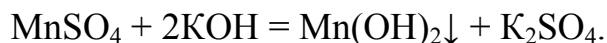
Получают его путем прокаливании гидроксида марганца (II) или карбоната марганца, а также методом восстановления оксидов с более высокой степенью окисления:



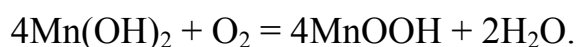
Оксид марганца (II) и соответствующий ему гидроксид Mn(OH)_2 обладают основными свойствами и легко растворяются в кислотах:



Оксид MnO не растворяется в воде, поэтому гидроксид Mn(OH)_2 получают косвенным путем:

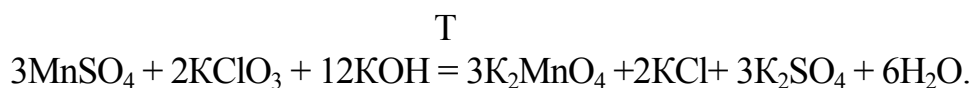


Соединение Mn(OH)_2 – студнеобразный белый осадок, который плохо растворяется в воде, а на воздухе быстро темнеет, окисляясь в бурый Mn(OH)_4 или MnOOH :



Под действием окислителей производные марганца (II) проявляют восстановительные свойства. Причем продукты окисления Mn (II) зависят от характера среды и силы окислителя.

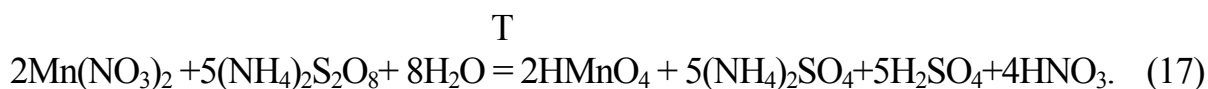
В сильнощелочной среде окисление сопровождается образованием соединений марганца (VI):



В кислой среде сильные окислители переводят соединения марганца (II) в соединения марганца (VII):

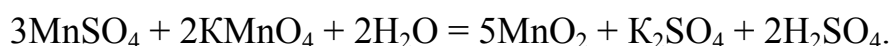


Для окисления катиона Mn^{2+} в кислой среде можно использовать персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при каталитическом действии иона Ag^+ . При этом раствор окрашивается в розовый цвет за счет образования перманганат-иона MnO_4^- :



Реакция (17) используется при количественном и качественном анализе содержания марганца в растворе.

В нейтральных и слабощелочных растворах окисление соединений марганца (II) приводит к образованию диоксида марганца (IV):

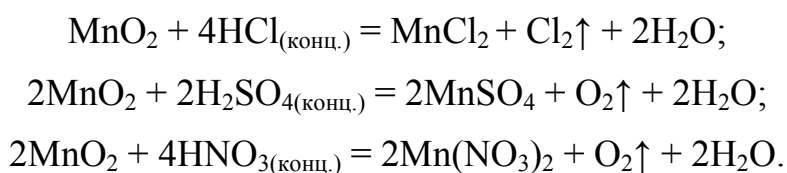


Для технеция и рения соединения со степенью окисления +2 не характерны.

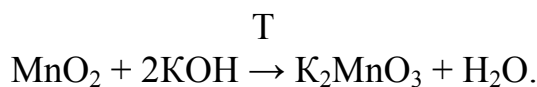
12.4.2. Соединения марганца (IV)

Наиболее устойчивыми соединениями марганца (IV) являются диоксид MnO_2 и дисульфид MnS_2 , которые встречаются в природе в виде минералов.

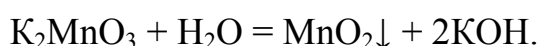
Диоксид марганца – амфотерный оксид, однако и кислотные, и основные его свойства выражены крайне слабо. В воде он практически не растворим. С сильными кислотами MnO_2 проявляет свойства основного оксида, первоначально образуя соли марганца (IV), которые очень неустойчивы и легко восстанавливаются до соединений марганца (II):



При сплавлении с основными оксидами или щелочами диоксид марганца проявляет слабые свойства кислотного оксида, образуя соли – манганиты:



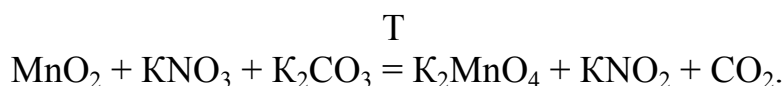
Манганиты легко гидролизуются в водном растворе:



Соединения марганца (IV) обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами, поскольку +4 является промежуточной устойчивой степенью окисления. В технике и лабораторной практике MnO_2 используется как дешевый, но довольно сильный окислитель ($E^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = +1,23 \text{ В}$). Реакции восстановления марганца (IV) могут протекать в разных средах:

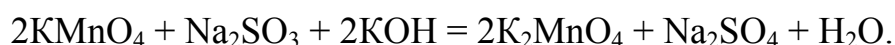


Восстановительные свойства диоксида марганца проявляются в щелочной среде или в щелочных расплавах солей в присутствии окислителей. В результате окисления MnO_2 в щелочной среде образуются соли – манганаты ($E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2} = +0,60 \text{ В}$):

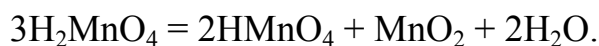
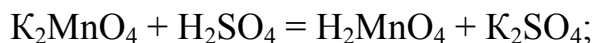


12.4.3. Соединения марганца (VI)

Соединения марганца (VI) довольно неустойчивы и в обычных условиях быстро разлагаются на воздухе. Соли марганца (VI) (*манганаты*) образуются при сплавлении соединений марганца (II) или MnO_2 с окислительно-щелочной смесью ($\text{KClO}_3 + \text{KOH}$; $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$; $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) или при взаимодействии в сильнощелочной среде перманганата калия и восстановителя, например, сульфита натрия:



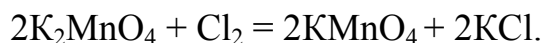
Соли марганца (VI), окрашенные в ярко-зеленый цвет, существуют в водных растворах только при большом избытке щелочи. При подкислении раствора манганата калия образуется марганцовистая кислота H_2MnO_4 , которая на воздухе быстро разлагается на марганцовую кислоту и диоксид марганца:



Соединения марганца (VI), обладая сильными окислительными свойствами, могут восстанавливаться в кислой среде до минимальной степени окисления +2:



Под действием сильных окислителей соединения марганца (VI) проявляют восстановительные свойства, при этом манганат калия превращается в перманганат калия:



12.4.4. Соединения марганца (VII)

Наиболее распространенными соединениями марганца (VII) являются:

- оксид марганца Mn_2O_7 ;
- марганцовая кислота HMnO_4 ;
- ее соли (перманганаты).

Перманганат-ион MnO_4^- , имеющий в водных растворах фиолетово-малиновую окраску, более устойчив по сравнению с манганат-ионом MnO_4^{2-} зеленого цвета. При добавлении щелочи к раствору, содержащему ионы MnO_4^- , фиолетовая окраска меняется на зеленую в результате образования манганат-ионов MnO_4^{2-} . При подкислении полученного раствора фиолетовая окраска возвращается за счет образования ионов MnO_4^- . Способность менять цвет в зависимости от характера среды дает основание назвать анион MnO_4^- «химическим хамелеоном»:



Марганцовая кислота HMnO_4 существует только в водных растворах, причем ее разбавленные растворы довольно устойчивы.

Соли марганцовой кислоты – перманганаты – это кристаллические вещества темно-фиолетового цвета, устойчивые в обычных условиях и хорошо растворимые в воде. Перманганат калия KMnO_4 представляет собой почти черные блестящие кристаллы.

В водных растворах перманганаты являются сильными окислителями. KMnO_4 придает воде малиновую или фиолетовую окраску в зависимости от концентрации. Продукты восстановления KMnO_4 в водных растворах и окислительно-восстановительный потенциал перманганат-иона зависят от характера среды.

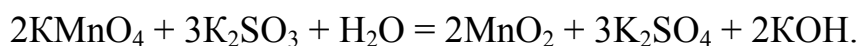
С увеличением pH раствора окислительные свойства перманганата калия ослабевают:

- в сильноокислой среде – $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 $E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$;
- в нейтральной, слабоокислой и слабощелочной средах с $\text{pH} = 6 \div 8$ –
 $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$; $E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}} = +0,62 \text{ В}$;
- в сильнощелочной среде – $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$; $E^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{2+}} = +0,56 \text{ В}$.

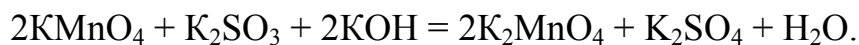
Наиболее ярко перманганат-ион проявляет окислительные свойства в кислой среде, поскольку в данном случае значение окислительно-восстановительного потенциала самое высокое. В связи с этим чаще всего окислительно-восстановительные реакции проводят именно в кислой среде, где KMnO_4 восстанавливается до солей $\text{Mn}(\text{II})$, а раствор обесцвечивается:



В нейтральной среде и слабощелочных растворах KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 , образуя бурый осадок:



В сильнощелочной среде KMnO_4 восстанавливается до соединений марганца (VI), и раствор окрашивается в зеленый цвет:



12.5. Применение металлов подгруппы марганца и их соединений

Главным потребителем марганца является металлургическая промышленность, в которой его используют для производства различных сплавов, улучшения свойств сталей и создания специальных сталей.

Марганец, обладающий большим сродством к кислороду, применяют в виде ферромарганца при плавке стали для ее «раскисления», т. е. удаления свободного кислорода. Серу, растворенную в стали, марганец связывает в сульфид марганца MnS , который не задерживается в металле, а «уходит» в шлак. Непрореагировавший с серой марганец остается в стали, улучшая ее качество, так как в больших объемах или в сочетании с другими легирующими элементами он упрочняет металл, делает его более твердым и износостойким. Однако при этом пластичность стали снижается, что не мешает производить из марганцовистых сталей железнодорожные рельсы, скаты и стрелки, рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц и т. д.

В цветной металлургии марганец применяется для получения специальных латуней и бронзы. Содержащая до 20 % марганца она не уступает в прочности стали.

Сплав манганин, который содержит 12 % марганца, медь и никель, обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими свойствами, ценными для электроизмерительной аппаратуры. Из сплавов алюминия с марганцем (сплавы Гейслера) изготавливают сильные постоянные магниты.

Окислительные свойства водного раствора перманганата калия востребованы для обезвреживания токсичных органических веществ. Высокую окислительную способность $KMnO_4$ используют в экологии при оценке загрязнения сточных вод и определении содержания различных восстановителей.

В медицине эффективны водные растворы перманганата калия с массовой долей от 0,01 до 5 %, обладающие антисептическими свойствами. Раствор $KMnO_4$ с массовой долей 5 % применяют в качестве кровоостанавливающего средства. Для лечения малокровия используют сульфат и хлорид марганца (II).

Диоксид марганца находит широкое применение в качестве компонента активной массы электродов гальванических элементов, окислителя, адсорбента и катализатора.

Технеций, вследствие своей радиоактивности и трудностей с выделением, пока не получил большого распространения. Наиболее важным его

соединением является пертехнетат натрия NaTcO_4 – эффективный ингибитор коррозии металлов, используемый для защиты важнейших узлов ядерных реакторов.

Рений обладает свойствами, исключительно ценными для различных областей техники: тугоплавкостью, механической прочностью, высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью. Его используют в сплавах с платиной в высокотемпературных термопарах «Pt – PtRe», «Re – WRe», необходимых для изготовления нитей электроламп. Им покрывают вольфрамовые нити катодных ламп, вводят в состав сложных сплавов.

Из железных листов, имеющих электролитическое рениевое покрытие, производят цистерны для перевозки соляной кислоты.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем объясняется многообразие степеней окисления марганца? Назовите основные из них.
2. Укажите сходство и различия в строении атомов элементов VIIA и VIIB подгрупп на примере хлора и марганца.
3. Как изменяется химическая активность в ряду «марганец – технеций – рений»?
4. Как зависят кислотные свойства соединений элементов VIIB подгруппы от степени их окисления?
5. Напишите формулы возможных оксидов марганца и соответствующих им гидроксидов. Укажите их свойства: кислотные, амфотерные, основные.
6. Какое соединение марганца получится, если к раствору сульфата марганца (II) на воздухе добавить: а) едкое кали; б) сульфид аммония; в) перманганат калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.
7. Назовите амфотерные оксиды марганца и напишите реакции их взаимодействия с кислотой и щелочью.
8. Охарактеризуйте положение марганца в ряду напряжений и его свойства, связанные с этим.
9. Напишите уравнения реакций взаимодействия диоксида марганца: а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированной соляной кислотой.
10. В какой среде – кислой или щелочной – перманганат калия проявляет более сильные окислительные свойства?

13. МЕТАЛЛЫ VIIIВ ГРУППЫ

13.1. Общая характеристика элементов VIIIВ группы

Восьмая группа побочная подгруппа содержит девять элементов: **железо, никель, рутений, родий, палладий, ослий, иридий, платину**. Это наиболее многочисленная из всех побочных подгрупп.

Для элементов VIIIВ группы горизонтальная периодичность изменения свойств преобладает над вертикальной, поэтому элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) обычно рассматриваются отдельно от остальных элементов, называемых платиновыми металлами (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Сходство элементов семейства железа и их отличие от платиновых металлов объясняется кайносимметричностью $3d$ -электронной оболочки.

В VIIIВ группе наблюдается уникальное в Периодической системе явление: число валентных электронов элемента (Co, Ni) превосходит номер группы. Другая особенность, свойственная элементам триады железа, заключается в том, что ни в одном из своих соединений они не проявляют валентности (степени окисления), отвечающей номеру группы. С этой точки зрения даже Fe можно отнести к VIII группе лишь формально.

В нормальном состоянии в атомах металлов триады железа на внешнем энергетическом уровне два электрона, поэтому для них характерны металлические свойства.

Валентные электроны атомов железа, кобальта и никеля располагаются на двух энергетических уровнях. В химических реакциях они легко отдают два электрона с $4s$ -подуровня с образованием соединений, в которых проявляется их валентность, равная 2, и степень окисления +2. При образовании соединений с более высокой валентностью и степенью окисления +3 металлы отдают электроны с $4s$ -подуровня и с частично заполненного d -подуровня.

У железа наиболее устойчивыми являются соединения со степенью окисления +3, у кобальта и никеля +2 (табл. 14). В силу кайносимметричности $3d$ -электронной оболочки высшие степени окисления для металлов триады железа мало характерны.

Железо, кобальт и никель в виде простых веществ представляют собой ферромагнитные серебристо-белые металлы с сероватым (Fe), розоватым (Co) и желтоватым (Ni) отливом. Это тяжелые тугоплавкие металлы,

которые обладают большой механической прочностью и простотой обработки: могут прокатываться, протягиваться и штамповаться.

Таблица 14

Свойства элементов семейства железа

Элемент	Валентные электроны	$T_{пл}, ^\circ C$	$R_{ат}, нм$	$E_{и}, В$ $Me^0 - e^- \rightarrow Me^+$	$E^0_{Me^{n+}/Me^0}, В$	Степень окисления	Плотность $г/см^3$	ОЗО
Железо	$4s^2 3d^6$	1536	0,126	7,89	-0,44 (+2) -0,036 (+3)	+2, +3	7,876	1,6
Кобальт	$4s^2 3d^7$	1495	0,125	7,87	-0,277 (+2) +0,4 (+3)	+2, +3	8,83	1,8
Никель	$4s^2 3d^8$	1455	0,124	7,63	-0,25 (+2)	+2, +3	8,91	1,7

Чистые металлы семейства железа пластичны, но при загрязнении углеродом, кремнием, фосфором, серой и бором становятся твердыми и хрупкими. Кроме того, их свойства зависят от степени измельчения. Все три металла ферромагнитны, однако при нагревании до определенной температуры (точка Кюри) ферромагнитные свойства исчезают, и они становятся парамагнитными.

Для железа и кобальта характерен полиморфизм, в то время как никель мономорфен и вплоть до температуры плавления обладает ГЦК-структурой. Кобальт имеет две полиморфные модификации: низкотемпературный α -Со (ГПУ) и высокотемпературный β -Со (ГЦК). Железо обладает тремя полиморфными модификациями: α -Fe (ОЦК), γ -Fe (ГЦК) и δ -Fe (ОЦК).

Для элементов семейства железа существует большое число различных нестехиометрических соединений: Fe_3P , Fe_4N , CoP_3 , Ni_6S_5 и др.

Платиновые металлы очень близки друг другу по свойствам. Все они относятся к тяжелым тугоплавким веществам, обладают низкой химической активностью, проявляют устойчивость к действию многих химических реагентов.

Все платиновые металлы образуют соединения с переменной положительной степенью окисления.

Для них характерна способность к образованию координационных соединений, поскольку они имеют неполностью заполненные d -орбитали. Являясь типичными *комплексобразователями*, создают комплексные со-

единения в разных степенях окисления и с разными координационными числами. Известно огромное количество всевозможных комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, поэтому химия платиновых металлов это прежде всего химия комплексных соединений.

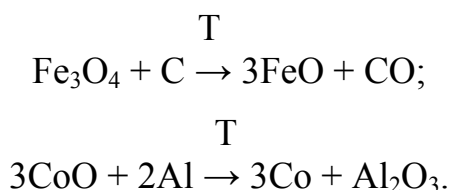
13.2. Распространение в природе и способы получения

Железо – один из самых распространенных в природе элементов, содержание которого в земной коре достигает 4,85 %. В свободном виде железо встречается в метеоритах или в соединениях, входящих в состав минералов: магнетит – магнитный железняк (Fe_3O_4); гетит – бурый железняк ($\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$); шпатовый железняк (FeCO_3); пирит (FeS_2).

Кобальт – сравнительно редкий металл: его содержание в земной коре не превышает 0,002 %. Встречается в виде серо- и мышьяк содержащих минералов: кобальпирит (CoS_2); смальтин (CoAs_2); кобальтовый блеск (CoAsS).

Никель в природе более распространен: его содержание в земной коре составляет около 0,01 %. Встречается в виде серо- и мышьяк содержащих минералов: миллерит (NiS); купферникель (NiAs).

При получении железа, кобальта и никеля их сульфиды и арсениды сначала переводят в оксиды, а затем восстанавливают с помощью различных восстановителей (водород, оксид углерода (II), углерод, алюминий и т. д.), а также методом электролиза их солей:



Из природных соединений железо восстанавливают в доменных печах с использованием в качестве восстановителя оксида углерода (II). Оксид углерода взаимодействует с разными оксидами железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) последовательно. Доменный процесс очень сложен. Он разделяется на несколько стадий в зависимости от высоты шахты доменной печи. В результате доменного процесса получается конечный продукт:

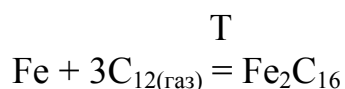
- передельный чугун с повышенным содержанием углерода, кремния и марганца, используемый для получения стали;
- литейный чугун для машиностроительных деталей.

В промышленности металлы семейства железа получают главным образом в виде сплавов, которые являются важными конструкционными материалами.

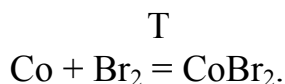
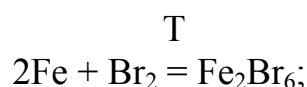
13.3. Химические свойства элементов семейства железа

Металлические свойства и химическая активность в ряду «Fe – Co – Ni» понижается (см. табл. 14).

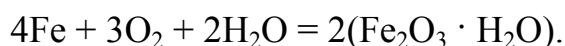
Взаимодействие с простыми веществами. При нагревании металлы семейства железа взаимодействуют с неметаллами, образуя различные стехиометрические и нестехиометрические соединения:



(с жидким C₁₂ железо не взаимодействует);



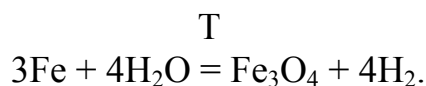
Чистое железо при обычной температуре в сухом воздухе устойчиво. Но во влажных условиях ржавеет, образуя ржавчину – рыхлую пористую оксидную пленку, которая не предохраняет металл от дальнейшего действия кислорода:



Идеально чистое железо, содержащее меньше 0,01 % примесей, становится невосприимчивым к коррозии.

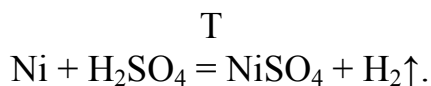
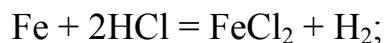
Кобальт и никель при обычной температуре в компактном состоянии устойчивы к действию как сухого, так и влажного воздуха, т. е. они не корродируют под влиянием кислорода, воды и различных растворов.

Пары воды разлагаются железом, нагретым до 700 °С:

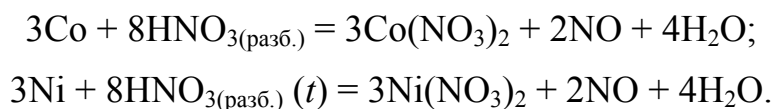


Кобальт и никель устойчивы по отношению к воде.

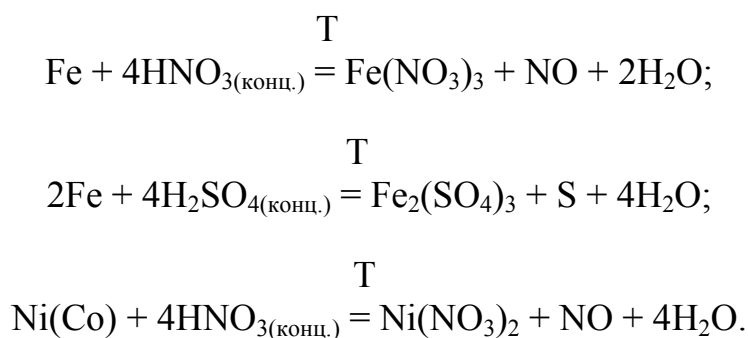
Взаимодействие с кислотами и щелочами. Разбавленные кислоты растворяют железо и кобальт при обычной температуре, а никель – при нагревании:



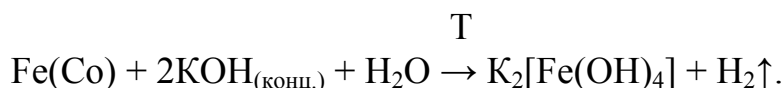
С разбавленной азотной кислотой элементы триады железа, будучи металлами средней активности, реагируют с выделением азота или N_2O согласно схеме (5), хотя возможно образование оксида азота (II):



В холодных концентрированных азотной и серной кислотах эти металлы пассивируются, поэтому серную перевозят в стальных цистернах. Реакция металлов семейства железа с концентрированными кислотами протекает при нагревании:

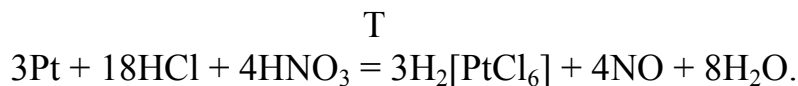


Железо и кобальт взаимодействуют с концентрированными растворами щелочей при нагревании:

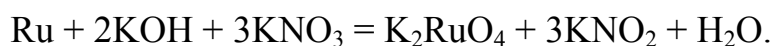


Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов.

В отличие от элементов семейства железа, платиновые металлы представляют собой химически инертные вещества и не взаимодействуют с кислотами-неокислителями. Родий, палладий и платина способны растворяться в царской водке:



Все металлы платиновой группы разрушаются при действии гидроксидов щелочных металлов в присутствии окислителей (KNO_3 , Na_2O_2 , $KClO_3$ и т. д.):

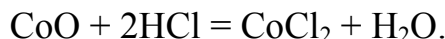


13.4. Соединения металлов семейства железа

13.4.1. Соединения двухвалентных металлов

Соединения двухвалентных металлов проявляют основные свойства.

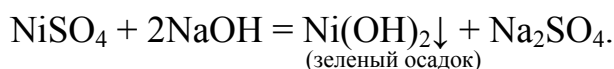
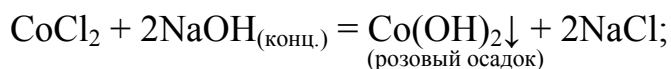
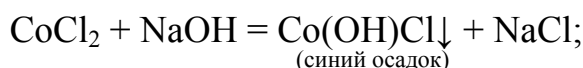
Оксиды двухвалентных металлов семейства железа – основные оксиды. С водой и щелочами в обычных условиях они не взаимодействуют, но легко растворяются в кислотах:



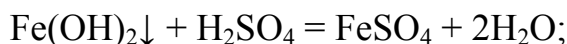
Соли, образующиеся при взаимодействии металлов и оксидов с растворами кислот, представляют собой *аквакомплексы*, которые имеют различную окраску:

- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – бледно-зеленую;
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – розовую;
- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – зеленую.

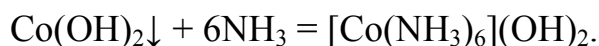
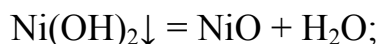
При действии щелочей на водные растворы солей образуются гидроксиды двухвалентных металлов:



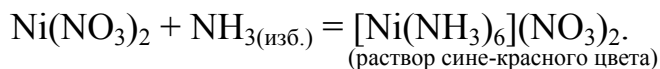
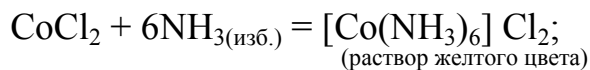
Гидроксиды металлов триады железа $\text{Me}(\text{OH})_2$ проявляют основные свойства. Они плохо растворяются в воде и растворах щелочей, однако растворяются в кислотах. Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II) при нагревании разлагаются с образованием оксидов и растворяются в избытке аммиака за счет создания комплексных соединений:



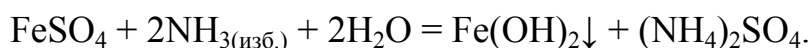
Т



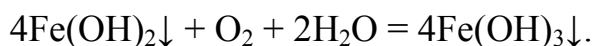
Аммиачные комплексы кобальта и никеля образуются также при действии избытка водного раствора аммиака на их соли:



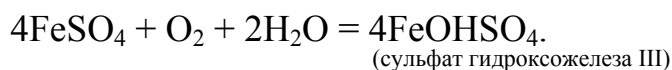
Однако в растворах солей железа (II) раствор аммиака осаждает осадок гидроксида железа (II) зеленого цвета:



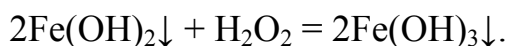
Соединения железа (II) обладают восстановительными свойствами и легко окисляются до более устойчивой степени окисления +3. В связи с этим гидроксид железа (II) уже на воздухе быстро окисляется, превращаясь в гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурой окраски:



Окислению на воздухе при наличии влаги подвергаются и соли железа (II):



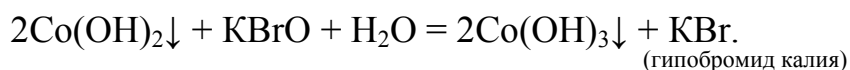
В присутствии сильных окислителей (пероксид водорода, гипохлорид натрия или хлора) процесс окисления происходит мгновенно:



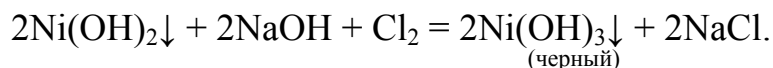
В кислой среде ионы Fe^{2+} легко восстанавливают такие сильные окислители, как перманганат калия ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$):



Соединения Co (II) и Ni (II) более устойчивы. Гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ медленно окисляется на воздухе (окислители ускоряют процесс), а осадок розового цвета становится бурым:

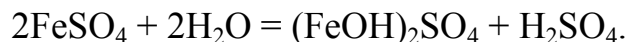


Гидроксид никеля (II) окисляется только под действием сильных окислителей, и его осадок из светло-зеленого превращается в черный:



Таким образом устойчивость соединений со степенью окисления +2 в ряду «Fe²⁺ – Co²⁺ – Ni²⁺» при переходе от железа к никелю увеличивается.

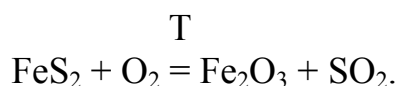
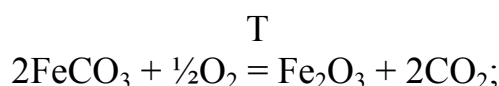
Водные растворы солей обсуждаемых металлов гидролизуются с образованием кислой реакции среды:



13.4.2. Соединения трехвалентных металлов

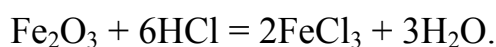
Как было сказано выше, из элементов семейства железа в степени окисления +3 наиболее устойчивы соединения железа. Аналогичные соединения кобальта и никеля относительно неустойчивы: проявляют окислительные свойства, а в водных растворах легко гидролизуются.

Самое устойчивое природное соединение железа – Fe₂O₃. Оно встречается в природе в виде минералов – гематита или красного железняка. В лаборатории Fe₂O₃ получают в процессе прокаливании гидроксида (карбоната) железа (II) или пирита (FeS₂) на воздухе:



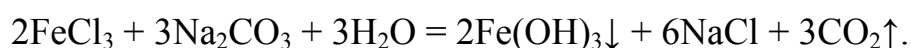
Нагревание порошкообразного железа в парах воды также приводит к образованию Fe₂O₃.

Оксид железа (III) не взаимодействует с водой и растворами щелочей, но растворяется в кислотах:

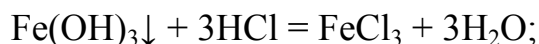


Растворимость оксида железа (III) зависит от температуры и продолжительности прокаливании перед растворением. После длительного прокаливании Fe₂O₃ становится химически инертным соединением и с кислотами не взаимодействует.

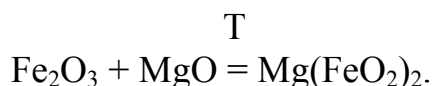
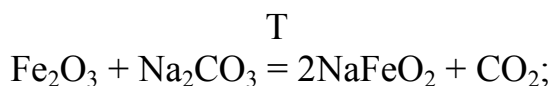
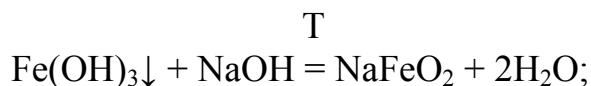
Гидроксиды железа, кобальта и никеля в степени окисления +3 существуют в виде Me₂O₃ · nH₂O. Гидроксид железа Fe(OH)₃ или Fe₂O₃ · 3H₂O образуется в виде коричневатого осадка при взаимодействии солей железа (III) с щелочами, раствором соды или аммиака:



Гидроксид железа (III), являясь слабым основанием, проявляет амфотерные свойства и характеризуется склонностью к образованию коллоидных растворов. Он легко растворяется в кислотах, а свежеполученный осадок при нагревании разлагается в концентрированных растворах щелочей:

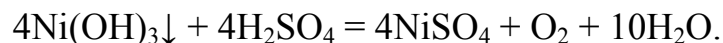
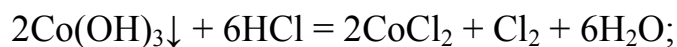


Известные соли железистой кислоты HFeO_2 – ферриты – образуются при сплавлении оксида или гидроксида железа (III) с оксидами, гидроксидами или карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов:

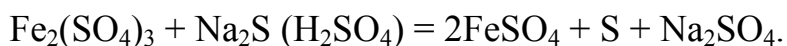
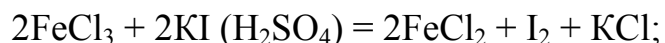


Оксид железа Fe_3O_4 можно рассматривать как смешанный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или феррит железа (II) – $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$. Он устойчив к действию химических реактивов и используется для изготовления электродов.

Устойчивость соединений со степенью окисления +3 в ряду «Fe – Co – Ni» уменьшается. Соединения кобальта (III) и никеля (III) проявляют сильные окислительные свойства:

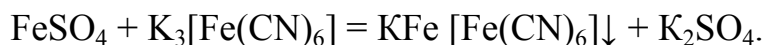


Окислительные свойства соединений железа (III), в отличие от соединений кобальта (III) и никеля (III), выражены слабее и проявляются только в кислой среде под действием сильных восстановителей. Чем выше концентрация ионов водорода в растворе, тем выразительнее окислительные свойства соединений железа (III):

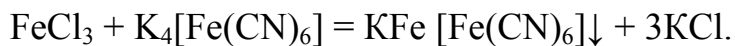


13.4.3. Качественные реакции на ионы железа

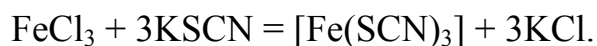
Для определения в растворах ионов Fe^{3+} используют желтую ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и красную ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) кровяные соли и Fe^{2+} . При добавлении к растворам, содержащим ионы Fe^{2+} , красной кровяной соли ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) получают осадок турнбулевой сини ($\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$), окрашенный в интенсивно-синий цвет:



Желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при взаимодействии в растворе с ионами Fe^{3+} образует малорастворимую соль $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ синего цвета, называемую «берлинской лазурью»:



Для определения ионов Fe^{3+} в растворе также применяют тиоцианат (роданид) калия (KSCN) или аммония. Образующийся при этом тиоцианат железа (III) окрашен в кроваво-красный цвет:



Состав такого комплексного соединения непостоянен и в зависимости от концентрации ионов Fe^{3+} и SCN^- может колебаться от $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

13.5. Применение металлов VIIIВ группы

Железо и его сплавы – основа современной промышленности. Углеродистые стали широко используют в машиностроении и строительстве. Упрочненные низколегированные стали выпускают в виде массовых технических материалов.

Большое количество легирующих компонентов вводят в специальные стали для придания им таких свойств, как механическая прочность, пластичность, свариваемость, жаропрочность, коррозионная стойкость и др. Стали с высокой твердостью получают после легирования марганцем (до 12 %). Высокотвердые стали, содержащие 15÷18 мас.% хрома, идут на изготовление шарико- и роликоподшипников. Инструментальные стали содержат ванадий, молибден, вольфрам и некоторые другие металлы. Нержавеющие стали, обладающие особыми свойствами и сохраняющие однородную структуру твердого раствора при обычных температурах, легируют хромом и никелем.

Широкое применение в технике получили чугуны различных составов и свойств. Например, кислотоупорные чугуны содержат довольно большое количество кремния, высокотвердые – марганца.

Технические характеристики чугуна определяются структурой металлической основы и формой входящего в его состав графита. Серый чугун, содержащий графит в виде пластинок, хрупок при растяжении или изгибе. Ковкий чугун, получающийся после специального отжига, имеет в составе графит хлопьевидной формы. При легировании чугуна магнием графит в нем приобретает сферическую форму (глобулярный графит), что делает металл высокопрочным.

Особые требования к железу предъявляет электротехническая промышленность, для которой производятся магнитные стали и сплавы (*трансформаторное железо*), а также немагнитные стали и сплавы с большим электрическим сопротивлением.

Железо используют в качестве *легирующего компонента* в сплавах на основе меди, алюминия и др. Востребованы железные порошки и в выпуске металлокерамических изделий – подшипников скольжения.

Кобальт имеет большое значение в производстве *легированных сталей*: нержавеющей, инструментальных, с особыми магнитными свойствами. Данный металл лежит в основе большинства жаропрочных сплавов, легированных титаном, хромом, молибденом; применяется в создании сверхтвердых материалов на основе карбидов титана и вольфрама. Кобальт является составной частью многих катализаторов. Радиоактивный изотоп кобальт-60 используют в медицине для борьбы с раковыми заболеваниями.

Никель также играет важную роль в производстве специальных сталей и широко востребован при никелировании – обработке поверхностей изделий из других металлов и сплавов. Никель и кобальт придают сталям твердость, коррозионную стойкость, высокие магнитные свойства, жаропрочность, вязкость и т. д. Некоторые сплавы никеля обладают особо ценными качествами – это константан и никелин, используемые в производстве электропроводов, и нейзильбер – неокисляющийся сплав ($\text{Ni} + \text{Zn} + \text{Cu}$). Мелкодисперсный никель является катализатором ряда химических процессов.

Платиновые металлы также проявляют каталитические свойства и распространены в качестве катализаторов во многих химических процессах. Для большинства платиновых металлов характерна способность поглощать

различные газы. Так, один объем палладия при обычной температуре может поглотить до 700 объемов водорода. Платина тоже поглощает водород, но при повышенной температуре и в меньших количествах. Именно способность платиновых металлов адсорбировать различные газы является одной из причин их каталитической активности.

Вопросы для самоконтроля

1. Напишите электронную формулу атома железа.
2. Окислителем или восстановителем является ион Fe^{3+} в химических реакциях? Приведите примеры реакций, подтверждающих ответ на вопрос, и напишите их уравнения.
3. С помощью какого химического соединения можно обнаружить в растворе ионы Fe^{3+} ? Напишите уравнение этой реакции.
4. Как можно из металлического железа получить соль железа (II) и соль железа (III)?
5. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. До какой степени железо окисляет:
 - а) разбавленная и концентрированная HCl ;
 - б) разбавленная и концентрированная H_2SO_4 ;
 - в) разбавленная HNO_3 ?
7. Как можно получить гидроксид железа (II) и гидроксид железа (III)? Какой из них обладает амфотерными свойствами?
8. Почему при получении гидроксида железа (II) следует использовать не сульфат железа, а двойную соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
9. Что происходит с гидроксидом железа (II) на воздухе?
10. С помощью какой реакции можно подтвердить:
 - а) окислительные свойства FeCl_3 ;
 - б) восстановительные свойства FeCl_2 ?

14. КОРРОЗИЯ. МЕХАНИЗМЫ ПРОТЕКАНИЯ

14.1. Основные понятия

Коррозия – это процесс самопроизвольного разрушения металла под воздействием окружающей среды. Материал, подвергающийся коррозии, называется корродирующим.

Коррозия приводит к большим и безвозвратным потерям машин, механизмов, трубопроводов, различных сооружений в результате эксплуатации в агрессивных средах. Замена прокорродировавшего оборудования может нанести значимый ущерб любому эксплуатируемому объекту. В этой связи большой интерес представляет изучение механизма протекания коррозионных процессов и способов защиты от них.

В науке о коррозии металлов существует своя терминология. Например, *коррозионная среда* – это среда, в которой происходит коррозионный процесс. Изменения в любой части *коррозионной системы* (корродирующий материал плюс коррозионная среда) называются *коррозионным эффектом*. Способность материала противостоять воздействию среды называется коррозионной стойкостью или *коррозионным сопротивлением*. *Продукты коррозии* – это химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия материала с агрессивной окружающей средой.

Скорость коррозии может изменяться в очень широких пределах, вызывая серьезные повреждения материала. Степень продвижения коррозии как процесса можно выразить посредством изменения массы материала, глубины прокорродировавшей поверхностной зоны или образовавшихся *питтингов* (точечных поражений), а также количеством продуктов коррозии и т. д.

1. *Массовый показатель* K_m (г/см² · ч) характеризует степень изменения массы материала за единицу времени, отнесенную к единице площади поверхности [11, с. 62]:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где Δm – изменение массы образца, г;

S – площадь образца, см²;

τ – время, ч.

2. *Объемный показатель* K_V учитывает количество поглощенного или выделившегося в процессе коррозии газа ΔV по отношению к нормальным условиям:

$$K_V = \frac{\Delta V}{S \cdot \tau}.$$

3. *Глубинный показатель* K_n (мм/год) оценивает глубину коррозионного поражения материала за единицу времени:

$$K_n = \frac{8,76v}{\rho},$$

где ρ – плотность металла (г/см³);

v – скорость коррозии;

8,76 – численный коэффициент для перехода от массового показателя к глубинному.

4. *Механический показатель* $K_{\text{мех}}$ (%) характеризует степень изменения физико-механических свойств, например, прочности за время коррозионного процесса:

$$K_{\text{мех}} = \frac{\Delta \sigma_{\tau}}{\Delta \sigma_{\tau 0}},$$

где σ_{τ} – предел прочности при растяжении во время коррозии;

$\sigma_{\tau 0}$ – предел прочности при растяжении до коррозионных испытаний.

5. *Показатель электросопротивления* K_R отражает изменение электрического сопротивления корродирующего материала за время коррозии.

Если скорость коррозии выражается через плотность коррозионного тока, то торможение реакции проявляет себя в виде поляризации. Графическую зависимость плотности тока от потенциала $lgi - E$ называют *поляризационной кривой*.

Основная *причина коррозии* – термодинамическая неустойчивость металла в данной среде. Самопроизвольное протекание процесса окисления возникает, если изменение свободной энергии Гиббса, согласно 2-му закону термодинамики, принимает отрицательные значения ($\Delta G < 0$). Для большинства металлов величина ΔG образования оксидов имеет отрицательное значение, следовательно их окисление происходит самопроизвольно.

На процесс коррозии оказывают влияние следующие факторы:

- внутренние – состав металла, структура, наличие дефектов, способ получения;
- внешние – температура, давление, концентрация агрессивных ионов, скорость движения агрессивной среды.

14.2. Виды коррозии по характеру коррозионных поражений

По характеру коррозионных поражений коррозия подразделяется на десять видов.

1. **Равномерная коррозия** – это процесс, который протекает с одинаковой скоростью на всей поверхности металла, подверженной влиянию коррозионной среды.

2. **Питтинговая коррозия** – это локальная коррозия, результатом которой является образование питтингов (pittance – точка) на поверхности металла.

Питтингообразование является более опасным видом разрушения металла, так как сквозные отверстия в изделии могут появиться быстро и незаметно. Визуально образование питтингов обнаружить довольно сложно, однако электрохимические исследования позволяют идентифицировать их достаточно точно. При оценке степени поражения металла или сплава учитываются число питтингов на единицу площади, их диаметр, глубина. Образование точек инициируется некоторыми анионами, включая галогениды. Питтинговая коррозия характерна для многих металлов, попавших, например, в хлоридсодержащую среду.

3. **Щелевая коррозия** – это разрушение, связанное с наличием в металле щелей, где задерживается коррозионная жидкость. Она отличается своим застойным состоянием по сравнению с окружающей средой, из-за чего внутри щели меняются рН и концентрация агрессивных ионов.

4. **Избирательная (селективная) коррозия** – данное поражение имеет место в сплавах и означает, что окисление их компонентов протекает с разной скоростью. Пример – графитизация чугуна, когда разрушается железо, а графит сохраняется и позволяет детали держать форму, но ее прочность и масса существенно уменьшаются.

5. **Межкристаллитная коррозия** – это коррозия, развивающаяся в тонком пограничном слое между кристаллитами металла.

Металлы, используемые в промышленности и строительстве считаются поликристаллическими веществами, так как имеют зернистую структуру. *Зерном* или кристаллитом называется минимальный объем кристалла, окруженный высокоугловыми границами. Границы зерен являются двумерными дефектами (имеют два измерения). При затвердевании металла пограничная область зерен проявляет коррозионные характеристики, отличные от основной массы, например, растворяется с большей скоростью. Так, межкристаллитная коррозия нержавеющей стали, легированной хромом, происходит вследствие образования карбида хрома (в случае повышенной концентрации углерода). При попадании такой стали в агрессивную среду обедненные хромом области растворяются быстрее, чем на других участках. Чем больше разность концентраций хрома в самом зерне и приграничных областях, тем выше скорость межкристаллитной коррозии.

6. **Слоевая коррозия** – это процесс, при котором поражаются внутренние слои металла, подвергнутого обработке давлением. Как правило, такие слои параллельны направлению обработки (деформации), поскольку расслаивание неповрежденных слоев или образование пузырей на поверхности металла происходит под давлением продуктов коррозии. Встречается слоевая коррозия у некоторых алюминиевых сплавов.

7. **Кавитационная коррозия** – это совместное разрушительное действие коррозии и кавитации. *Кавитацией* называют процесс образования и исчезновения пузырьков пара в жидкости. Возникшие при пониженном давлении впоследствии они лопаются, что может стать причиной разрушения материала. Наблюдается кавитационная коррозия на винтах судов, а также на клапанах и запорных устройствах трубопроводов.

8. **Фреттинг-коррозия** – процесс, включающий совместное действие коррозии и вибрационного скольжения двух контактирующих поверхностей. Когда металлические поверхности под давлением скользят друг по другу, в отдельных точках происходит их взаимное приваривание. При последующем движении отдельные частички вырываются и быстро окисляются кислородом с образованием мелкой темной пыли. Фреттинг-коррозия наблюдается при дальних перевозках металлических листов, сложенных штабелями или свернутых рулонами.

9. **Коррозионное растрескивание** – поражение металла, которое возникает в результате сочетания коррозии и механических растягивающих напряжений. При статических растягивающих напряжениях процесс назы-

вается коррозионным растрескиванием, а при переменном напряжении – коррозионной усталостью.

10. Коррозия блуждающим током – коррозия, возникающая в подземных конструкциях или под водой. Ее вызывают блуждающие токи от электрического оборудования, токопроводящие части которого контактируют с почвой или влагой.

14.3. Механизмы протекания коррозии

По механизму протекания коррозия подразделяется на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия характеризуется следующими особенностями:

- 1) протекает в средах, не проводящих электрический ток, т. е. в неэлектролитах, а в газах и некоторых органических жидкостях;
- 2) процессы окисления и восстановления совершаются в одном акте;
- 3) не возникает электрический ток в системе.

К химической коррозии можно отнести образование окалина на поверхности железа при его взаимодействии с кислородом при высоких температурах, разрушение двигателей внутреннего сгорания, появление рыхлого слоя соли поверх меди, находящейся в токе газообразного хлора при нагревании, и т. д. Во всех перечисленных случаях окружающая среда не относится к электролитам.

Электрохимическая коррозия отличается следующими признаками:

- 1) окружающая среда характеризуется ионной проводимостью;
- 2) процессы окисления металла и восстановления окислителя протекают в несколько стадий и зависят от электродного потенциала;
- 3) в системе «металл – электролит» в результате коррозии возникает электрический ток.

Примером электрохимической коррозии является разрушение металлов и сплавов в растворах и расплавах электролитов, морской воде, влажном воздухе и почве.

14.3.1. Механизм электрохимической коррозии

К основным причинам электрохимической коррозии можно отнести:

- наличие в металле примесей других металлов;
- контакт металла с другими металлами, отличающимися уровнем активности;
- неоднородность состава и структуры металла.

Электрохимическая коррозия происходит при контакте двух разных по активности металлов, находящихся в среде электролита. При этом возникает коррозионный гальванический элемент (коррозионная гальванопара). В гальванопаре металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала (E^0) является *анодом* – восстановителем, подвергающимся процессу окисления. А металл с большим значением стандартного электродного потенциала выступает *катодом* – на нем восстанавливается окислительный агент окружающей среды.

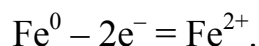
Например, при контакте железа и меди возникает коррозионный гальванический элемент, условную схему которого можно записать так:



Сравнение значений стандартных электродных потенциалов меди и железа ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}$) показывает, что железо как более активный восстановитель является анодом (А), а медь выполняет функцию катода (К).

При работе данного коррозионного гальванического элемента будут протекать следующие процессы.

1. Окисление более активного металла:



2. Перенос электронов от анода к катоду с последующей поляризацией, т. е. сообщением ему отрицательного заряда:



Электроны в процессе электрохимической коррозии не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри него. Химическая энергия реакции окисления металла передается в виде теплоты, а не работы.

3. Восстановление окислительного агента окружающей среды. Окислитель «забирает» электроны с катода, т. е. снимает с него отрицательный заряд и таким образом деполяризует.

Процесс отвода электронов с катода называется *деполяризацией*, а окислитель – *деполяризатором*. Следовательно, электрохимическая коррозия возможна при условии, что электроны с анода (или с анодных участков) постоянно поступают на катод, а затем забираются окислителем. Причем, как любая окислительно-восстановительная реакция она требует, чтобы $E_{\text{окислителя окруж.среды}} > E_{\text{восстановителя (металла)}}$.

Электрохимическая коррозия зачастую происходит на энергетически неоднородной поверхности металла, которая может быть обусловлена наличием в нем примесей, химической или фазовой неоднородностью сплава, образованием пленок и т. д.

На поверхности металла могут быть как катодные участки, где быстрее протекают реакции восстановления, так и анодные, где происходит растворение. Эти участки имеют микроскопические размеры, поэтому уместно говорить о возникновении множества микрокатодов и микроанодов. Коррозионный процесс в таком случае заключается в работе большого числа короткозамкнутых микроэлементов.

14.3.2. Виды электрохимической коррозии

Важнейшими окислителями, вызывающими электрохимическую коррозию, являются ионы водорода и растворенный в воде молекулярный кислород. В связи с этим различают два вида электрохимической коррозии: с водородной деполяризацией и с кислородной.

Коррозия с водородной деполяризацией. Термин «водородная деполяризация» означает, что окислителем является ион водорода, образующийся при диссоциации растворов кислот, следовательно, коррозия протекает в кислых средах.

Коррозионному разрушению в этом случае подвергаются металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше стандартного электродного потенциала водорода: $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$. На катоде протекает процесс восстановления ионов водорода: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$.

Коррозия с кислородной деполяризацией. Соответственно коррозия с кислородной деполяризацией протекает в нейтральной среде (влажный воздух, морская вода, влажные почвы) или щелочной. Окислителем является молекулярный кислород, растворенный в воде. Катодный процесс восстановления кислорода в случае коррозии с кислородной деполяризацией всегда происходит с участием молекул воды.

Коррозионному разрушению подвергаются металлы, стандартный электродный потенциал которых меньше стандартного электродного потенциала кислорода: $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0$ ($E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ В}$). На катоде в этом случае восстанавливается кислород: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$. Продукты коррозии – гидроксиды металлов.

Скорость коррозии с кислородной деполяризацией растет с увеличением коэффициента диффузии, растворимости кислорода и при перемешивании раствора. Вообще скорость коррозии тем выше, чем больше разность стандартных электродных потенциалов металлов, образующих гальванопару. Ускоряет процесс разрушения и характер электролита: чем меньше рН среды, больше окислителей, выше температура, тем быстрее протекает коррозия.

14.4. Способы защиты металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии существует несколько эффективных способов.

I. Защитные покрытия – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлов или сплавов для предохранения их от коррозии. Защитные покрытия бывают нескольких видов.

1. *Металлические.* Слои другого металла применяют для покрытия корродируемого металла, поскольку в тех же условиях они практически не разрушаются. В качестве защитных используют как чистые металлы (Zn, Cd, Al, Ni, Cu и др.), так и сплавы (бронза, латунь). Различают металлические покрытия:

- анодные – нанесение на основной металл более активных металлов ($E^0_{\text{осн.Мет}} > E^0_{\text{покр.Мет}}$), например, на железо – цинк, хром, алюминий и др.;
- катодные – нанесение на основной металл менее активных металлов ($E^0_{\text{осн.Мет}} < E^0_{\text{покр.Мет}}$), например, на железо – никель, медь, серебро.

2. *Неметаллические.* Их защитное действие сводится к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неметаллического покрытия используют различные эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и др.

3. *Химические.* Для их создания поверхность защищаемого металла подвергают химической обработке:

- оксидирование – получение тонких прочных пленок оксидов некоторых металлов (Al_2O_3);
- фосфатирование – образование на поверхности металла защитной пленки фосфатов ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$);
- воронение – нанесение на поверхность стали оксидных пленок при высокой температуре.

В качестве химических покрытий черных и цветных металлов используют органические и неорганические эмали. Наибольшее распространение получили лакокрасочные покрытия, удовлетворяющие следующим требованиям: сплошность, беспористость, водонепроницаемость, эластичность, механическая прочность.

II. Легирование – это способ защиты от коррозии, основанный на введении в состав сплава компонентов, вызывающих его пассивацию. В качестве легирующих металлов обычно применяют хром, никель, молибден и др.

III. Электрохимическая защита предполагает использование протектора – металла с более низким значением электродного потенциала по сравнению с защищаемой конструкцией, а также катодной или анодной поляризацией за счет приложенного извне тока. Катодная поляризация востребована для защиты от коррозии подземных трубопроводов и кабелей.

IV. Ингибирование. Это добавление в коррозионную среду специальных веществ-ингибиторов, способных уменьшить скорость коррозии металла. Механизм действия ингибиторов сводится к их адсорбции на поверхности корродирующего металла и последующему торможению катодных или анодных процессов. К анодным ингибиторам железа и его сплавов можно отнести дихромат калия, который способен вызвать пассивацию металла.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое коррозия? Назовите виды коррозии.
2. Охарактеризуйте особенности химической коррозии.
3. От каких факторов зависит скорость коррозии?
4. В чем сущность электрохимической коррозии? Каков механизм ее протекания?
5. Что такое деполяризаторы? Что является деполяризатором в кислой среде? В щелочной среде?
6. Назовите виды электрохимической коррозии по механизму ее протекания.
7. Какой металл в коррозионном гальваническом элементе является анодом? Какой процесс протекает на аноде?

8. Какой металл в коррозионном гальваническом элементе является катодом? Какой процесс протекает на катоде?

9. Какой вид коррозии развивается во влажном воздухе? Что является окислителем?

10. При каком соотношении потенциалов металла и водорода ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ и $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$) возможно протекание электрохимической коррозии с водородной деполяризацией?

11. При каком соотношении потенциалов металла и кислорода ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ и $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0$) возможно протекание электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией?

12. Перечислите основные способы защиты металлов от коррозии.

13. Какое покрытие металла называется анодным? Приведите примеры.

14. Какое покрытие металла называется катодным? Приведите примеры.

15. Почему некоторые достаточно активные металлы, например алюминий, не корродируют на воздухе?

Заключение

Человек знаком с металлами с глубокой древности. Сначала это были золото, серебро и медь – металлы, встречающиеся в свободном состоянии на земной поверхности, затем к ним присоединились олово, свинец, железо и ртуть – металлы, легко выделяемые из их соединений. К настоящему времени в таблице Д. И. Менделеева свыше 110 элементов, и подавляющая их часть (даже водород при сверхвысоких давлениях) обладает металлическими свойствами.

Обладают ими и многие совсем недавно открытые и созданные материалы (квазикристаллы, графен, нанотрубки, фуллерены, кластеры, композиты и т. д.). А те, которым предстоит дополнить или заменить традиционные металлы, должны превосходить их своими качественными характеристиками. Во всяком случае технический прогресс не стоит на месте, а вместе с ним развиваются материаловедение, физика и химия металлов – науки, которые заняты поиском новых материалов и соединений, изучением их свойств и возможностей применения для решения производственных и повседневных задач.

Открытие нового элемента Периодической системы в современной действительности – труднейшая задача, связанная с большими научно-техническими проблемами. Последние открытые элементы (вплоть до 118) имеют настолько малые периоды жизни, что знания о них ограничены атомарной структурой и рядом физических характеристик. Исследование физических и химических свойств еще только предстоит сделать, из-за чего, может быть, нам придется расширить тот весьма длинный список элементов, которые принято считать металлами. Далее, весьма возможно, найдутся и способы применения этих металлов в различных конструкциях, а, следовательно, придется дополнять материал, с которым вы познакомились в данном учебном пособии.

Библиографический список

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. Москва: Высшая школа, 2006. 639 с.
2. *Блинов Л. Н.* Справочник по химии: учебное пособие / И. Л. Перфилова, А. В. Юмашева. Москва: Проспект, 2015. 160 с.
3. *Блинов Л. Н.* Химия: учебник для вузов / Л. Н. Блинов, М. С. Гутенев, И. Л. Перфилова. Санкт-Петербург: Лань, 2012. 407 с.
4. *Власов В. С.* Металловедение: учебное пособие / В. С. Власов. Москва: Альфа-М: ИНФРА-М, 2015. 336 с.
5. *Глинка Н. Л.* Общая химия: учебник для академического бакалавриата по естественнонаучным дисциплинам и специальностям / Н. Л. Глинка. Москва: Юрайт, 2015. 900 с.
6. *Колачев Б. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, Б. А. Ливанов, В. И. Елагин. Москва: Металлургия, 1981. 416 с.
7. *Коржуков Н. Г.* Общая и неорганическая химия: учебное пособие / Н. Г. Коржуков. Москва: МИСИС, 2004. 512 с.
8. *Коровин Н. В.* Общая химия: учебник для вузов / Н. В. Коровин. Москва: Высшая школа, 2008. 557 с.
9. *Лучинский Г. П.* Курс химии / Г. П. Лучинский. Москва: Высшая школа, 1985. 416 с.
10. *Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.].* Москва: Высшая школа, 2000. 560 с.
11. *Попова А. А.* Методы защиты от коррозии: курс лекций / А. А. Попова. Москва: Лань, 2014. 272 с.
12. *Росин И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс: учебное пособие для бакалавров и специалистов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. Москва: Юрайт, 2014. 1344 с.
13. *Свердлова Н. Д.* Общая и неорганическая химия. Экспериментальные задачи и упражнения: учебное пособие для вузов / Н. Д. Свердлова. Санкт-Петербург: Лань, 2013. 345 с.
14. *Угай Я. А.* Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. Москва: Высшая школа, 1997. 527 с.
15. *Хомченко Г. П.* Неорганическая химия / Г. П. Хомченко, И. Н. Цитович. Москва: Высшая школа, 1978. 447 с.