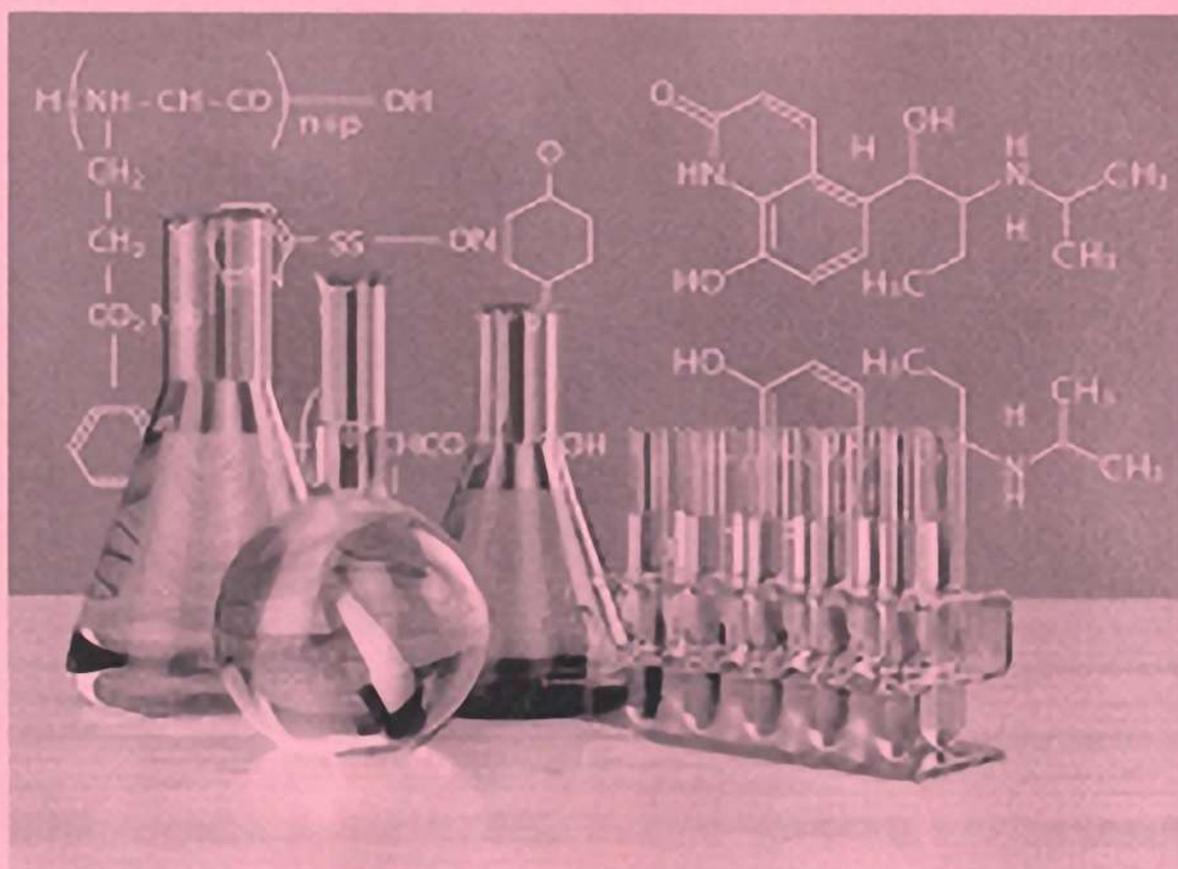




ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Г.Н. Дударева, Е.Г. Филатова, В.И. Дударев

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ



Иркутск
2018



**ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Г.Н. Дударева, Е.Г. Филатова, В.И. Дударев

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие



**ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского
технического университета
2018**



УДК 546
ББК 24.1
Д81

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом ИРНИТУ

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. В.В. Тутуриной Института высоких технологий ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Ю.Н. Пожидаев;

кафедра аналитической химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» (зав. кафедрой д-р хим. наук, профессор **А.Г. Пройдаков**)

Научный редактор

канд. техн. наук, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Л.А. Бегунова**

Авторы:

канд. хим. наук, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Г.Н. Дударева;**

канд. техн. наук, доцент кафедры химии и пищевой технологии им. В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **Е.Г. Филатова;**

д-р техн. наук, профессор кафедры химии и пищевой технологии им. В.В. Тутуриной ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» **В.И. Дударев**

Дударева Г.Н., Филатова Е.Г., Дударев В.И. Общая и неорганическая химия. Химия металлов: учеб. пособие / Под общ. ред. Г.Н. Дударевой. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 100 с.

Соответствует требованиям ФГОС ВО по всем техническим направлениям вуза.

Включает общий методологический подход к освоению раздела изучаемого курса химии, теорию по теме учебной программы, контрольные задания по наиболее важным вопросам раздела, решение которых способствует усвоению и закреплению изучаемого материала. Содержит лабораторный практикум, в котором даны краткое теоретическое введение и порядок проведения экспериментов.

Предназначено для студентов бакалавриата и специалитета очной и заочной форм обучения технических направлений и специальностей.

ISBN 978-5-8038-1248-7

© Дударева Г.Н., Филатова Е.Г., Дударев В.И., 2018
© ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2018

Оглавление

Введение	4
Учебная программа по химии металлов	5
1. Общая характеристика металлов	7
1.1. Физические свойства металлов	7
1.2. Химические свойства металлов	8
1.3. Группы металлов	11
2. Получение металлов	52
2.1. Способы получения металлов из руд	52
2.2. Получение металлов высокой степени чистоты	56
3. Лабораторный практикум	57
4. Контрольные вопросы и задания	76
5. Примеры решения заданий	77
6. Задачи для самостоятельного решения	88
Библиографический список	93
<i>Приложение А. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева</i>	
	95
<i>Приложение Б. Таблица растворимости веществ</i>	
	96
<i>Приложение В. Стандартные термодинамические величины</i>	
	97
<i>Приложение Г. Стандартные электродные потенциалы</i>	
	98
<i>Приложение Д. Инструкция по безопасному проведе- нию работ в химической лаборатории</i>	
	99

Введение

Тема «Металлы» представляется одной из наиболее востребованных в общем курсе освоения технических специальностей. Изучение этого раздела дисциплины «Химия» и «Общая и неорганическая химия» рекомендуется проводить в два этапа. При первом чтении формируется общее представление о теме, выясняются трудные места. При повторном изучении материала легче понять сущность вопроса, теоретические положения, математические зависимости, а также принципы составления уравнений реакций. Чтобы лучше усвоить и запомнить изучаемый материал, нужно параллельно с чтением учебника в отдельной тетради вести конспект. Работа над конспектом помогает пониманию прочитанного и является средством контроля. Наиболее важные положения и определения целесообразно выписывать дословно. Рекомендуется заносить в конспекты формулировки основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций.

Изучение темы должно обязательно сопровождаться выполнением заданий и решением задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Изучив содержание этой темы, студент должен:

- знать классификацию металлов и нахождение их в природе;
- физические и химические свойства металлов;
- способы получения металлов из руд пирометаллургические, электрометаллургические, гидрометаллургические;
- методы получения металлов высокой степени чистоты;
- уметь отличать особенности электронного строения металлов от неметаллов;
- определять и объяснять причину изменения химической активности металлов по группам и периодам таблицы Д. И. Менделеева;
- проверять экспериментально химическую активность металлов при взаимодействии их с кислотами, кислородом воздуха и другими окислителями; объяснять характерные физические свойства металлов с точки зрения металлической связи;
- составлять уравнения окислительно-восстановительных процессов при получении металлов электрометаллургическим, гидрометаллургическим и другими способами;
- объяснять суть процесса очистки металлов методом электролитического рафинирования и записывать уравнения соответствующих химических реакций.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с программой по химии, разработанной на основе ФГОС ВО, согласно СТО 002-2016 «Порядок управления документацией СМК» системы качества ИРНИТУ.

В приложениях приведен вспомогательный материал и инструкция по безопасному проведению работ в химической лаборатории.

УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА ПО ХИМИИ МЕТАЛЛОВ

Химия s-металлов

Подгруппа лития. Общая характеристика элементов, получение, свойства, применение. Гидриды, оксиды, пероксиды. Химическая связь в этих соединениях, их свойства. Гидроксиды, их получение и свойства. Важнейшие соли. Получение соды.

Подгруппа бериллия. Общая характеристика, нахождение в природе, получение и свойства. Оксиды, гидроксиды, получение и свойства. Соли, их растворимость и гидролизуемость. Жёсткость воды и способы устранения. Применение элементов и их соединений. Токсичность соединений бериллия. Качественный анализ s-элементов по окрашиванию пламени.

Химия p-металлов III группы периодической системы Д.И. Менделеева

Общая характеристика элементов. Сравнение свойств и реакционной способности элементов.

Алюминий. Нахождение в природе, свойства, получение. Оксид, гидроксид, алюминаты. Общая характеристика солей, их растворимость, гидролиз. Квасцы. Применение алюминия и его соединений.

Галлий, индий, таллий. Получение, свойства, применение. Особенности химии таллия. Полупроводниковые свойства соединений.

Химия p-металлов IV группы

Общая характеристика элементов и сравнение их свойств.

Подгруппа германия. Общая характеристика элементов, нахождение в природе, получение и свойства. Оксиды, гидроксиды, сульфиды. Станнаты и плюмбаты (II и IV). Общая характеристика солей, их растворимость и гидролизуемость. Применение элементов и их соединений. Токсичность соединений свинца.

Химия p-металлов V группы

Общая характеристика элементов.

Мышьяк, сурьма, висмут. Нахождение в природе, получение, свойства. Кислородные соединения. Галогениды, их гидролиз. Применение элементов и их соединений. Токсичность соединений мышьяка и сурьмы.

Химия p-элементов VI группы

Селен, теллур, полоний. Нахождение в природе, получение, свойства. Применение элементов и их соединений.

Химия d-элементов I и II групп

Подгруппа меди. Общая характеристика, нахождение в природе, получение. Свойства. Соединения с кислородом и галогенами. Соли, их растворимость и гидролиз. Комплексные соединения меди, серебра и золота.

Высокотемпературные сверхпроводники на основе меди. Применение металлов и их соединений.

Подгруппа цинка. Нахождение в природе, получение и свойства. Соединения с кислородом и галогенами. Общая характеристика солей, их растворимость и гидролиз. Соединения ртути (I и II). Комплексные соединения. Применение металлов и их соединений. Токсичность ртути и кадмия и их соединений.

Химия d-элементов III–V групп

Подгруппа скандия. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Важнейшие соединения d-элементов III группы.

Подгруппа титана. Общая характеристика, нахождение в природе и получение. Важнейшие соединения. Применение титана, циркония и гафния и их соединений.

Подгруппа ванадия. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Соединения d-элементов V группы. Применение ванадия, ниобия и тантала и их соединений.

d-элементы – промышленные катализаторы и пигменты.

d-элементы в биологических системах.

Химия d-металлов VI и VII групп

Общая характеристика d-элементов и особенности изменения свойств по группам и периодам. Нестехиометрические соединения.

Подгруппа хрома. Нахождение в природе, получение, свойства. Соединения хрома (III–VI). Хроматы и дихроматы. Хромовая смесь и её окислительные свойства. Сравнение свойств соединений молибдена и вольфрама со свойствами соединений хрома. Применение хрома, молибдена и вольфрама и их соединений. Токсичность соединений хрома.

Подгруппа марганца. Нахождение в природе, получение, свойства. Важнейшие соединения марганца (II, IV, VI, VII). Перманганаты, их получение и свойства. Применение марганца, технеция и рения и их соединений.

Химия d-металлов VIII группы

Семейство железа. Нахождение в природе, получение и свойства. Чугун и сталь. Важнейшие соединения, в том числе и комплексные. Применение железа, кобальта, никеля и их соединений.

Платиновые металлы. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Общая характеристика соединений. Комплексные соединения. Применение металлов и их соединений.

Химия f-металлов

Подгруппа лантаноидов и актиноидов. Общая характеристика, нахождение в природе и получение. Важнейшие соединения. Применение лантаноидов, актиноидов и их соединений.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

1.1. Физические свойства металлов

Большинство химических элементов, существующих в виде простых веществ – это металлы. Из 120 известных к настоящему времени элементов только 22 относятся к неметаллам. Все *s-элементы* (кроме H и He), *d-элементы* (все элементы побочных подгрупп) и *f-элементы* (лантаноиды и актиноиды) являются металлами. Среди *p-элементов* есть и металлы, и неметаллы, число элементов-металлов увеличивается с увеличением номера периода. Атомы большинства металлов на внешнем электронном слое имеют от 1 до 3 электронов. Исключение: атомы германия *Ge*, олова *Sn*, свинца *Pb* на внешнем электронном слое имеют четыре электрона, атомы сурьмы *Sb*, висмута *Bi* – пять, атомы полония *Po* – шесть.

В отличие от неметаллов металлы характеризуются рядом общих физических и химических свойств. Главным признаком металлов является их способность «отдавать» электроны атомам и ионам других элементов, т. е. металлы в подавляющем большинстве случаев являются *восстановителями*. Отличительными физическими свойствами металлов являются: кристаллическая структура, высокая теплопроводность и электрическая проводимость, металлический блеск, специфические механические свойства, например, пластичность, упругость, прочность и др. Все эти особенности обусловлены существованием в металлах металлической связи и металлической кристаллической решетки.

Наилучшими проводниками теплоты и электричества являются металлы подгруппы меди, они же и самые пластичные. Все металлы (за исключением ртути) – твердые вещества. Самым твердым среди них является хром, а щелочные металлы такие мягкие, что легко режутся ножом. Металлы резко отличаются по плотности, самый легкий – литий ($d=0,53\text{г/см}^3$), самый тяжелый – осмий ($22,7\text{г/см}^3$). Почти все металлы тяжелее воды (кроме лития, калия и натрия). Существенно различаются металлы и по температуре плавления, так ртуть плавится при минус $38,9\text{ }^\circ\text{C}$, галлий – при $29,8\text{ }^\circ\text{C}$ а температура плавления вольфрама составляет $3380\text{ }^\circ\text{C}$. Приведенные данные говорят не только о том, что свойства металлов сходны между собой, но между ними существуют определенные различия, которые и обуславливают их индивидуальные свойства.

Металлы являются важнейшими технологическими материалами, их значение и применение в технике непрерывно возрастает. Благодаря способности металлов взаимно растворяться и образовывать смеси различного типа, из них можно получать сплавы, отличающиеся самым разнообразным сочетанием полезных свойств. Применение того или другого металла в технике определяется практической ценностью всего комплекса его механических и физико-химических свойств, его доступностью и возможностью получения в чистом виде.

1.2. Химические свойства металлов

В свободном состоянии все металлы являются восстановителями. Эта способность металлов в растворах определяется значением электродного потенциала E^0 и растворимостью образованных ими продуктов реакции – оксидов, гидроксидов и солей.

Самыми активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, которые обладают наиболее низкими потенциалами. Они легко взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием пероксидных соединений и оксидов:



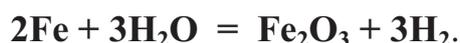
Так же активно они реагируют и с галогенами, особенно с хлором и фтором. Металлы, расположенные в ряду активности от магния до водорода, также окисляются на воздухе при обычной температуре, но некоторые из них образуют оксидные защитные пленки (*Mg*, *Al*, *Zn*, *Cr*), препятствующие дальнейшему окислению:



Ртуть и медь вступают во взаимодействие с кислородом только при нагревании, а серебро, золото и платиновые металлы не взаимодействуют с ним. Вода растворяет металлы, стоящие в ряду напряжений до алюминия, при этом образуется гидроксид металла и водород:



Для металлов, расположенных между магнием и водородом, такая реакция возможна лишь при высокой температуре:



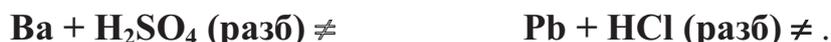
Металлы *Zn*, *Al*, *Sn*, *Pb*, *Be* растворяются в кислых и щелочных растворах вследствие амфотерности свойств их защитных оксидных и гидроксидных пленок.



Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода ($E^0 < 0$), вытесняют его из неокисляющих кислот, например, из соляной и разбавленной серной:

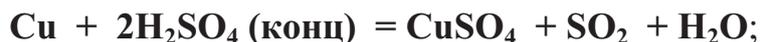


Однако если растворимость образованных солей низкая, реакция не протекает:

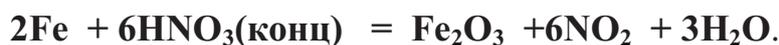
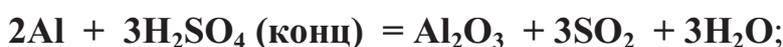


Например, у железа и магния $E^0 < 0$, поэтому указанные металлы вытесняют водород из неокисляющих кислот. Медь, у которой $E^0 > 0$, не вытесняет водород из соляной и разбавленной серной кислоты:

Окисляющие кислоты (азотная и концентрированная серная) растворяют все металлы, кроме золота, платины, вольфрама, тантала, титана. Продуктами реакции являются чаще всего соль данного металла, вода и продукты восстановления кислоты. Глубина восстановления кислоты зависит от ее концентрации, активности металла и температуры:



Некоторые металлы в этих условиях пассивируются:

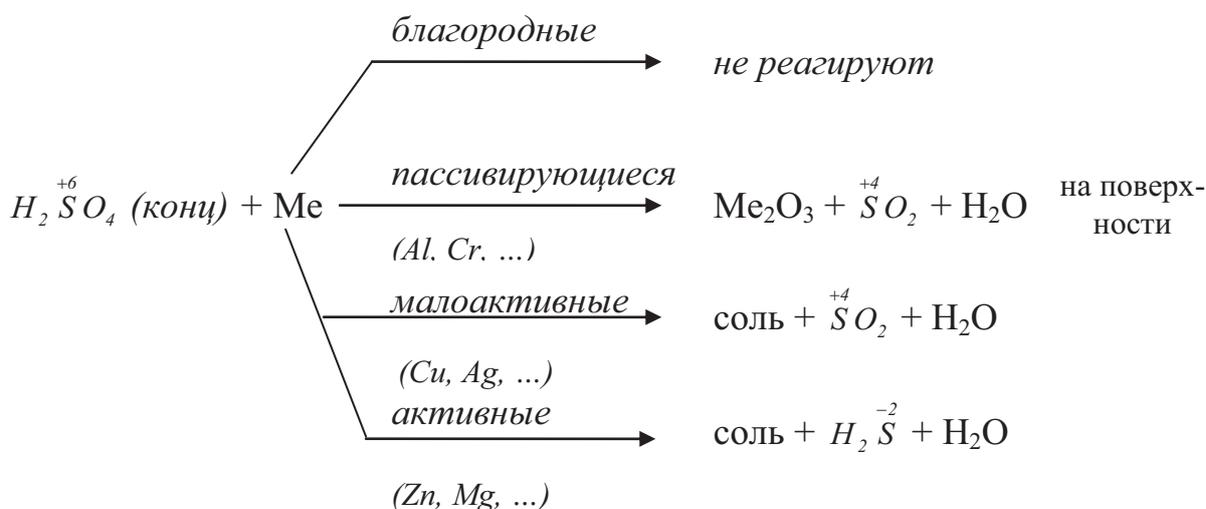


Свойства *Al*, *Cr*, *Fe* образовывать пассивные оксидные пленки используются в промышленности. Емкости для хранения и транспортировки концентрированных азотной и серной кислот изготавливают из стали или алюминиевых сплавов.

В концентрированной серной кислоте растворяются металлы, оксиды или соли которых способны растворяться в такой кислоте, например:



Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой можно в первом приближении представить в виде следующей схемы:

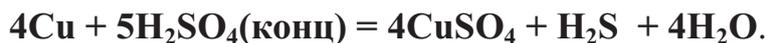


Например, алюминий пассивируется в серной концентрированной кислоте, т.е. на поверхности металла протекает реакция, в результате кото-

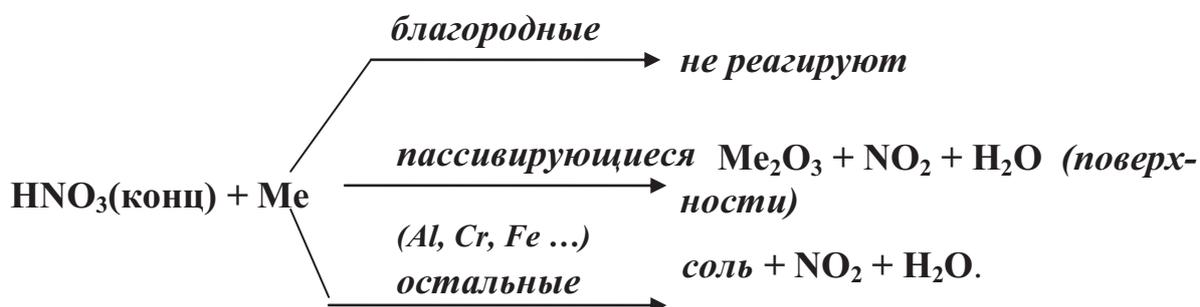
рой алюминий покрывается защитной оксидной пленкой Al_2O_3 , предохраняющей металл от растворения в кислоте. Магний относится к активным металлам и взаимодействует с кислотой согласно схеме по реакции:



Наряду с сероводородом происходит также частично восстановление серной кислоты до свободной серы и SO_2 . Медь является малоактивным металлом, но тоже реагирует с концентрированной серной кислотой:



Взаимодействие металлов с концентрированной азотной кислотой можно схематически представить следующим образом:



Например, ртуть не является благородным или пассивирующимся металлом, поэтому согласно приведенной схеме она реагирует с концентрированной азотной кислотой. Железо пассивируется концентрированной азотной кислотой, т.е. на его поверхности протекает реакция, в результате чего железо покрывается защитной оксидной пленкой, предохраняющей металл от растворения в кислоте.

Взаимодействие металлов с разбавленной азотной кислотой можно представить в виде следующей схемы:



Например, никель относится к малоактивным металлам, поэтому, согласно схеме, реагирует с разбавленной азотной кислотой по реакции

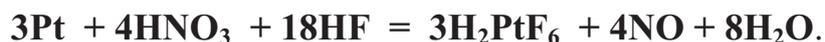


Цинк как активный металл растворяется в очень разбавленной азотной кислоте, переходя в нитрат цинка и максимально восстанавливая азотную кислоту – до нитрата аммония, в котором азот имеет низшую степень окисления (-3).

Золото растворяется в смеси соляной и азотной кислот («царская водка»), а также в селеновой кислоте.



Платина и металлы платиновой группы растворяются в «царской водке» или в смеси азотной и фтористоводородной кислоты («адской смеси»):



В смесях этих кислот азотная кислота является окислителем, а фтористоводородная или соляная кислота участвует в комплексообразовании.

В природе в свободном состоянии встречаются только золото, ртуть и металлы платиновой группы, очень редко – серебро и медь. Щелочные и щелочноземельные металлы в природных условиях находятся исключительно в виде солей. Другие металлы могут встречаться как в виде оксидов, так и в виде сульфидов.

Способ получения того или другого металла выбирается исходя из свойств самого металла и его состояния в природе. Так, щелочные и щелочноземельные металлы, магний и алюминий получают исключительно электролизом расплава солей или оксидов. Оксиды ртути и серебра разлагаются уже при нагревании на металл и кислород. Для получения металлов, расположенных в ряду активности от марганца до меди, применяют различные методы – восстановление оксидов металлов углеродом и его соединениями, металлотермию, водородотермию, порошковую металлургию или электролиз водных растворов солей. Более подробно сведения о металлах различных групп приведены ниже.

1.3. Группы металлов

s-металлы

s-металлы расположены в главных подгруппах I (щелочные металлы) и II (*Be*, *Mg* и щелочноземельные металлы) групп периодической системы Д.И.Менделеева. Общая электронная формула ns^1 и ns^2 .

На предвнешнем уровне у атомов s-металлов содержится 8 электронов, у лития и бериллия – 2 электрона. Литий по ряду свойств, ближе к магнию, чем к щелочным металлам, а бериллий сходен с алюминием и является типичным амфотерным элементом (диагональное сходство в периодической системе). Основные свойства s-металлов I группы приведены в табл. 1.1.

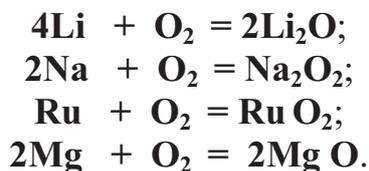
Таблица 1.1

Свойства s-металлов I группы

Элемент	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий	Франций
Символ	Li	Na	K	Ru	Cs	Fr
Номер	3	11	19	37	55	87
Атомный вес, а.е.м.	6,9410	22, 9898	39,0983	85,4678	132,9055	[223]
Радиус атома, А	1,57	1,91	2,35	2,50	2.72	-
Радиус иона М ⁺ ,А (Полинг)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	1,80
Плотность, г/дм ³ , 20°С	534	971	862	1532	1870	-
Твердость по Моосу	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	-
Температура плавления, °С	179,5	97,7	63,5	38,7	28,5	-
Температура кипения, °С	1340	883	776	713	690	-
Нормальный потенциал, В, при 25°С	-3,025	-2,714	-2,925	-2,990	-3,020	-
Содержание в земной коре, вес. %	5,0 10 ⁻³	2,64	2,40	8,0 10 ⁻³	1,0 10 ⁻³	-

Все s-металлы – сильные восстановители. С ростом числа электронных слоёв и увеличением радиуса энергия ионизации атомов уменьшается, вследствие этого восстановительная активность в подгруппе увеличивается. Во всех соединениях щелочные металлы проявляют степень окисления +I, а *Be*, *Mg* и щелочноземельные металлы +2. Вследствие большой химической активности щелочные металлы не встречаются в природе в свободном состоянии. В земной коре щелочные металлы находятся в виде сложных силикатов, простых галогенидов, нитратов, карбонатов, сульфатов, а также в виде двойных солей.

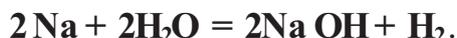
Щелочные, щелочноземельные металлы и магний энергично взаимодействуют с кислородом. При этом литий образует оксид Li_2O , натрий – пероксид Na_2O_2 , а калий, рубидий и цезий – надпероксиды MO_2 . Бериллий, магний, щелочноземельные металлы образуют оксиды MO .



Пероксиды щелочных металлов проявляют окислительные и восстановительные свойства, причём окислительные свойства выражены сильнее. Пероксиды являются солями пероксида водорода. Поскольку кислотные свойства H_2O_2 выражены очень слабо, пероксиды, растворяясь в воде, подвергаются почти полному гидролизу.

При нагревании щелочноземельные металлы энергично реагируют с водородом, фтором, хлором, бромом, иодом, серой, селеном, теллуром, фосфором, углеродом и кремнием. Легкость окисления щелочных металлов на воздухе, в воде и кислотах заставляет хранить их в закрытых сосудах или под слоем керосина, толуола, масла или петролейного эфира.

Щелочные металлы активно взаимодействуют с водой при комнатной температуре, вытесняя из неё водород и образуя соответствующие гидроксиды:

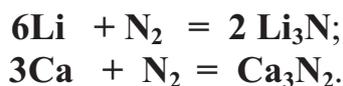


Энергичность взаимодействия с водой возрастает по мере увеличения порядкового номера элемента. Также взаимодействуют и щелочноземельные металлы. Магний хорошо взаимодействует с водой при нагревании:



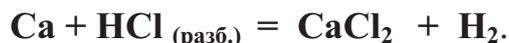
Гидроксиды щелочных металлов - соединения преимущественно с ионной связью, в растворах нацело диссоциированы. Гидроксиды II-A группы – более слабые, а гидроксид $Be(OH)_2$ – амфотерный.

Из щелочных металлов только литий непосредственно взаимодействует с азотом при комнатной температуре, образуя нитрид лития Li_3N . Магний и щелочноземельные металлы реагируют с азотом при нагревании с образованием M_3N_2 :



Литий в соединениях проявляет степень окисления +1. По сравнению с другими элементами IA-группы из-за наличия 2p- орбиталей является лучшим комплексообразователем. Этим объясняется и большая отрицательная величина стандартного электродного потенциала лития (-3,025 В).

Щелочные металлы легко растворяются в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода:



Основные свойства s-металлов II группы приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Свойства s-металлов II группы

Элемент	Бериллий	Магний	Кальций	Стронций	Барий	Радий
Символ	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Номер	4	12	20	38	56	88
Атомный вес, а.е.м.	9,0122	24, 3050	40,0780	87,6200	137,3270	226,0500
Радиус атома, А	1,12	1,60	1,97	2,15	2,24	-
Радиус иона M^{2+} , А (Поллинг)	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	1,37
Плотность, г/дм ³ , 20°C	1860	1740	1550	2630	3740	5000
Твердость по Моосу	4,0	2,5	1,5	1,8	3,0	-
Температура плавления, °С	1284	651	849	771	710	700
Температура кипения, °С	2967	1107	1440	1384	1696	1140
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	-1,690	-2,375	-2,870	-2,890	-2,900	2,920
Содержание в земной коре, вес. %	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,35	3,50	0,035	0,05	$2,0 \cdot 10^{-10}$

Соли щелочных металлов (за исключением лития) обычно хорошо растворимы в воде. Малорастворимых соединений известно мало. Литий образует малорастворимые фторид, карбонат, фосфат. Соли, образованные слабыми кислотами, подвергаются гидролизу. В отличие от солей щелочных металлов многие соли металлов II-A группы малорастворимы (Приложение Б). К таким солям относятся сложные соединения кальция, стронция и бария в виде фторидов, сульфатов, фосфатов, хроматов, оксалатов.

Металлы главной подгруппы II группы активны и легко растворяются на холоду в разбавленных кислотах, за исключением бария, который растворяется только в концентрированных кислотах (например, в HNO_3).



С органическими соединениями s-металлы могут образовывать ковалентные соединения MR и MR_2 (где R – алкильный или арильный органический радикал), которые бывают простыми или двойными, например: $Be(CH_3)_2$, $Ca(C_2H_5)_2$.

Все щелочные металлы растворимы в ртути (хуже других – литий), причем с повышением температуры растворимость увеличивается. С рядом металлов (Ag , Au , Cd , Zn , Pb и др.) натрий сплавляется, тогда как с другими (Al , Fe , Ni , Cr , Mn и др.) сплавов не образует. Отношение щелочных металлов друг к другу различно: Li с другими не смешивается, Na с более тяжелыми образует эвтектики, а для остальных систем характерны твердые растворы. Важное практическое значение (в частности, для атомной промышленности) имеет система $Na-K$. Жидкий в обычных условиях сплав (приблизительно 30–80 ат.% K) находит использование при органических синтезах.

Пары щелочных металлов окрашены в характерные цвета: Na – в пурпурно-красный, K – в фиолетовый, Rb – в оранжевый. Характерно окрашены также коллоидные растворы этих металлов (например, Na в эфире имеет окраску от пурпурно-фиолетовой до синей, а K – синевато-зеленую). Летучие соединения щелочноземельных металлов окрашивают пламя в характерные цвета: Ca – в оранжево-красный, Sr и Ra – в карминово-красный, Ba – в желтовато-зеленый. Этим пользуются при химических анализах для открытия рассматриваемых элементов.

Вследствие большого сродства к кислороду и галогенам щелочноземельные металлы применяют в качестве восстановителей для получения многих металлов и сплавов. Натрием широко пользуются при синтезах органических соединений и отчасти для получения некоторых его производных. В ядерной технике он используется как теплоноситель. Создающий яркий желтый свет электрический разряд в парах натрия является наиболее экономичным (но неприятным по сообщаемым им окружающим предметам оттенкам) источником искусственного освещения с коэффициентом полезного действия тока до 70%. В виде амальгамы натрий часто применяется как энергичный восстановитель. Калий – серебристо-белый парамагнитный металл находит применение в виде сплавов с натрием, литием, ртутью, кальцием и другими металлами. Литий имеет исключительное значение для термоядерной техники, поскольку способен участвовать в реакциях с образованием дефицитного трития. В резиновой промышленности он используется при выработке искусственного каучука (как катализатор полимеризации), в металлургии – как ценная присадка к некоторым другим металлам и сплавам. Например, присадка лишь сотых долей процента лития сильно повышает твердость алюминия и его сплавов, а присадка 0,4% лития к свинцу почти в три раза повышает его твердость, не ухудшая сопротивления на изгиб. Подобная же присадка цезия значительно улучшает механические свойства магния и предохраняет его от корро-

зии. Цезий применяется главным образом для изготовления фотоэлементов, а рубидий и его соединения пока почти не используются. Пары калия находят интересное использование в установках для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую в магнитогидродинамических генераторах.

В промышленном применении щелочноземельных металлов участвуют как чистые металлы, так и их соединения, характерные свойства которых и определяют области их использования. Так, важное практическое значение представляют соли радия, применение которых связано с их общим свойством - радиоактивностью. Металлический магний расходуется в качестве отрицательного электрода при электрохимической защите от коррозии морских судов и трубопроводов, применяется в металлургии (как раскислитель), для конструирования некоторых гальванических элементов и т. д. На очень сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет и фейерверков. Из сплавов магния чаще всего применяются «магналий» и «электрон».

Первый представляет собой сплав *Al* с 5–30% *Mg*. Магналий тверже и прочнее чистого алюминия, легче последнего обрабатывается и полируется. Под техническим названием «электрон» понимаются вообще сплавы, в которых магний является главной составной частью. Обычно подобные сплавы содержат *Al* (до 10,5), *Zn* (до 4,5) и *Mg* (до 1,7%). Иногда в них вводят также *Cu*, *Be*, *Ti* и др. Обладая прекрасными механическими свойствами, «электрон» по плотности (около 1,8 г/см³) лишь немногим превышает чистый *Mg*. Как «магналий», так и «электрон» на воздухе покрываются защитной окисной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления. Введение 0,05% *Mg* в чугун резко повышает его ковкость и сопротивление разрыву. Основным потребителем металлического бериллия, как такового, является в настоящее время ядерная энергетика. Так как бериллий меньше всех остальных устойчивых на воздухе металлов (например, в 17 раз меньше *Al*) задерживает рентгеновские лучи, он является незаменимым материалом для изготовления тех частей рентгеновских трубок, сквозь которые происходит выпускание лучей наружу. Для этой цели применяются пластинки из *Be* толщиной 1–2 мм.

Интересной особенностью металлического бериллия является исключительно большая скорость распространения в нем звука – 12,6 км/сек. В жидком состоянии бериллий смешивается со многими металлами (*Al*, *Zn*, *Cu*, *Ag*, *Fe*, *Ni* и др.), но не смешивается с магнием. Добавка бериллия к меди сильно повышает ее твердость, прочность и химическую стойкость. У содержащего 3% бериллия сплава сопротивление на разрыв в 4 раза больше, чем у чистой меди. Сплав последней с 2% *Be* вдвое тверже нержавеющей стали и очень устойчив по отношению к механическим и химическим воздействиям.

При содержании 0,5–1,3% бериллия его сплав с медью имеет прекрасный золотистый цвет и отличается большой звучностью при ударе. Добавка 0,01–0,02% бериллия к меди повышает ее электропроводность. Подобным же образом малая добавка бериллия (0,05%) к магниевым сплавам повышает их сопротивление окислению. Очень хорошие результаты дает аналогичная алитированию обработка бериллием поверхности изделий из чугуна и стали. Присадка 1% *Be* к рессорной стали сильно повышает прочность и долговечность вырабатываемых из нее изделий. В частности, пружины из такой стали не теряют упругости даже при красном калении. Большое количество кальция находит практическое использование в металлургии. С физиологической точки зрения кальций и магний являются необходимыми элементами для живых клеток человека, животных и растений. Кальций является важной составной частью скелета позвоночных. Он участвует в коагуляции крови и встречается во всех органических физиологических растворах.

р-металлы

р-металлы находятся в главных подгруппах III–VI групп. В главных подгруппах при переходе сверху вниз устанавливается низшая степень окисления. Поэтому для таллия устойчивой будет степень окисления +1, для свинца +2, висмута +3, а для полония +2. Соединения этих элементов в высшей степени окисления являются сильными окислителями: Tl_2O_3 , PbO_2 , $KBiO_3$, PoO_2 (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Свойства р-металлов III группы

Элемент	Алюминий	Галлий	Индий	Таллий
Символ	Al	Ga	In	Tl
Номер	13	31	49	81
Атомный вес, а.е.м.	26,9815	69, 7230	114,8180	204,3833
Радиус атома, А	1,43	1,53	1,67	1,71
Радиус иона M^{3+} , А (Полинг)	0,50	0,62	0,81	0,95
Плотность, г/дм ³ , 20°C	2703	5907	7310	11850
Твердость по Моосу	2,6	1,4	1,2	1,5
Температура плавления, °С	660,2	29,8	156,4	304,5
Температура кипения, °С	2450	2237	2109	1457
Нормальный потенциал, В, при 25°C	-1,67	-0,52	-0,34	- 0,71
Содержание в земной коре, вес. %	7,5	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Алюминий

Алюминий является самым распространенным элементом среди металлов. Занимает третье место по распространенности, уступая только кислороду и кремнию. На его долю приходится 8,8% от массы земной коры. Находится в природе исключительно в виде соединений. К важнейшим алюминиевым рудам относятся: бокситы – $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , $CaCO_3$), нефелины – $KNa_3[AlSiO_4]_4$, алуниты – $KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$ и глиноземы (смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком $CaCO_3$, магнезитом $MgCO_3$).

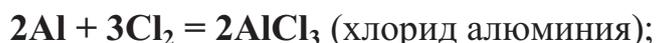
Получают алюминий электролизом расплава Al_2O_3 (в присутствии криолита $Na_3[AlF_6]$):



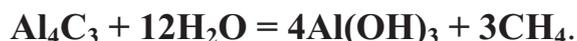
Алюминий – серебристо-белый, легкий ($\rho=2,7 \text{ г/см}^3$), пластичный металл, легко вытягивается в проволоку, прокатываются в тонкие листы. Низкоплавкий ($t_{пл.} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$), обладает высокой тепло- и электропроводностью.

На воздухе алюминий покрывается прочной тончайшей оксидной пленкой, которая определяет его высокую коррозионную стойкость.

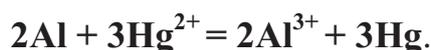
При комнатной температуре легко реагирует с хлором и бромом, а при нагревании - с йодом и большинством неметаллов:



Все эти соединения гидролизуются, например:



Стандартный электродный потенциал алюминия равен 1,67 В. Несмотря на столь большое его отрицательное значение, алюминий, вследствие образования на его поверхности защитной оксидной пленки, не вытесняет водород из воды. Пленку можно устранить, обработав алюминий солями ртути:



Выделившаяся ртуть растворяет алюминий, образуя с ним амальгаму (сплав алюминия с ртутью), препятствующую возникновению защитной пленки на поверхности алюминия. Лишенный защитной пленки алюминий взаимодействует с водой:



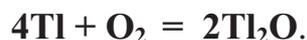
Благодаря уникальной электропроводности, сопоставимой с проводимостью меди, алюминий является одним из важнейших материалов для изготовления электропроводов.

Плотная оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, позволяет использовать емкости из него для перевозки и хранения концентрированной азотной кислоты.

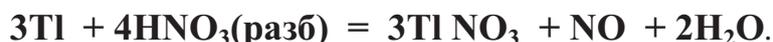
Легкие и прочные алюминиевые конструкционные материалы, сплавы типа дюралюминий, силумин, бронза определяют весьма широкое и постоянно растущее потребление металла в промышленности и быту.

Галлий, индий и таллий это легкоплавкие, мягкие металлы серебристо-белого цвета. Подобно алюминию, галлий и индий на воздухе покрываются тонкой и прочной пленкой оксидов, предохраняющей их от дальнейшего окисления.

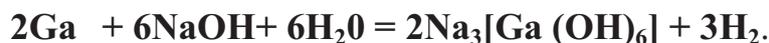
Таллий на воздухе быстро разрушается, темнеет, превращаясь в черный оксид Tl_2O :



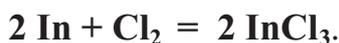
В ряду напряжений металлы располагаются левее водорода, но не вытесняют его из воды. Все они растворяются в минеральных кислотах с образованием простых солей. При нагревании эти процессы ускоряются. Галлий и индий в солях сохраняют степень окисления +3, а таллий +1. С азотной кислотой металлы реагируют активнее, нежели с серной кислотой:



Также как и алюминий, галлий (в отличие от таллия и индия) взаимодействует с водными растворами щелочей, с образованием комплексного гидроксогаллата щелочного металла



При комнатной температуре, или при слабом нагревании, галлий, индий и таллий реагируют с галогенами, фосфором, серой и другими неметаллами:



С металлами элементы подгруппы галлия образуют интерметаллиды, обладающие ценными физическими свойствами. Например, с ванадием и ниобием в одновалентном состоянии галлий образует сверхпроводники.

Производство полупроводников, оптических стекол и зеркал – основные области практического использования галлия, индия и таллия.

Олово, свинец

Олово и свинец расположены в IVA группе и имеют на внешнем уровне 4 электрона ns^2np^2 . Для олова наиболее устойчива степень окисления +4, менее устойчива +2. Поэтому двухвалентные соединения **Sn** являются энергичными восстановителями. Для свинца наиболее устойчива степень окисления +2, и менее характерна +4, вследствие чего его четырехвалентные соединения являются окислителями.

Содержание олова в земной коре составляет 0,008%, свинца – 0,0016% (масс.). Олово встречается в основном в виде кислородного соединения **SnO₂** - каситерит, а свинец в виде сульфида **PbS**-галенит.

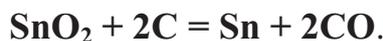
Германий относится к неметаллам. В табл. 1.4 он приведен только для сравнения типичных свойств элементов IV группы.

Таблица 1.4

Свойства p-элементов IV группы

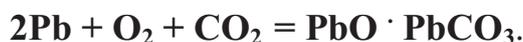
Элемент	Германий	Олово	Свинец
Символ	Ge	Sn	Pb
Номер	32	50	52
Атомный вес, а.е.м.	72,59	118, 69	207,19
Радиус атома, А	1,39	1,58	1,75
Радиус иона M^{4+} , А (Полинг)	0,53	0,71	0,84
Плотность, г/дм ³ , 20°C	5350	7295	11340
Твердость по Моосу	6,3	1,7	1,5
Температура плавления, °С	958,5	231,8	327,4
Температура кипения, °С	2700	2362	1725
Нормальный потенциал, В, при 25°C	-	-0,140	-0,126
Содержание в земной коре, вес. %	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Получают олово и свинец пирометаллургическим методом, восстанавливая металлы из их оксидов углем:



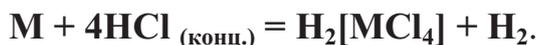
Олово – серебристо-белый мягкий металл, легко прокатывается в тонкие листы. Свинец – голубовато-белый тяжелый металл. Очень мягкий, и режется ножом. Олово и свинец – легкоплавкие металлы.

Олово при комнатной температуре устойчиво по отношению к воздуху, а свинец окисляется, покрываясь синевато-серой плёнкой:



В ряду напряжений олово и свинец находятся непосредственно перед водородом, поэтому не вытесняют водород из воды.

Олово очень медленно растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 с образованием Sn^{2+} и выделением водорода, а свинец в этих кислотах почти не растворяется, так как покрывается нерастворимыми продуктами окисления $PbCl_2$ и $PbSO_4$. В концентрированной HCl эти металлы растворяются с образованием хлорокомплексов:



Концентрированная H_2SO_4 окисляет олово в $Sn(SO_4)_2$, а свинец в $Pb(HSO_4)_2$; H_2SO_4 при этом восстанавливается в SO_2 :



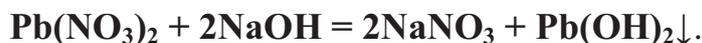
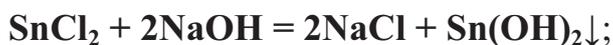
Разбавленной HNO_3 олово и свинец окисляются в нитраты $M(NO_3)_2$, восстанавливая HNO_3 в NO . Концентрированная HNO_3 переводит олово в оловянную кислоту H_2SnO_3 , а свинец – в соль $Pb(NO_3)_2$, HNO_3 восстанавливается до NO_2 . При нагревании олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей:



Олово и свинец образуют оксиды: SnO , PbO и SnO_2 , PbO_2 . Для олова наиболее устойчив SnO_2 и менее устойчив SnO . Для свинца, наоборот, более устойчив PbO и очень неустойчив PbO_2 . Все оксиды нерастворимы в воде. Обладают амфотерными свойствами. У оксидов SnO , PbO преобладают основные свойства, у оксидов SnO_2 , PbO_2 – кислотные.

Этим оксидам соответствуют гидроксиды, обладающие амфотерными свойствами. В гидроксидах олова(II) и свинца(II) преобладают основные свойства, а в гидроксидах олова(IV) и свинца(IV) – кислотные.

Дигидроксиды Sn , Pb получаются в результате реакции обмена:



Все гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах. При взаимодействии со щелочами образуются соли Na_2SnO_2 , Na_2PbO_2 , которые соответственно называются станнитами и плюмбитами.

Олово без затруднений образует сплавы с большинством металлов. На этом и основано его применение в промышленности и хозяйстве в виде бронзы ($Cu + Sn$), баббитов (Cu и $Sb + Sn$), типографских сплавов ($Sn + Sb + Pb$), припоев (Sn и Pb). Олово особой чистоты применяется в полупроводниковой технике. Ввиду химической инертности металлическое олово используют в лужении железа, для предохранения железа от ржавления. Большое количество свинца используется в производстве кислотных аккумуляторов.

муляторов. Благодаря коррозионной стойкости свинец применяется для изготовления различных емкостей в химической промышленности. Пластичность и мягкость свинца используется для изготовления оболочек электрических кабелей. В виде свинцового стекла и металла он применяется для защиты от гамма- и рентгеновского излучения. Азид свинца – промышленное инициирующее взрывчатое вещество.

Сурьма и висмут

Сурьма и висмут расположены в главной подгруппе V группы и также относятся к р-металлам, хотя для сурьмы более характерны амфотерные свойства. Их атомы на внешнем уровне имеют по 5 электронов (ns^2p^3). Поэтому для них характерны степени окисления +3, +5.

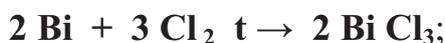
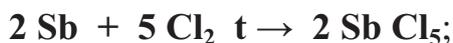
При обычных условиях сурьма и висмут устойчивы по отношению к воздуху и воде, при нагревании сгорают с образованием M_2O_3 (табл. 1.5).

Таблица 1.5

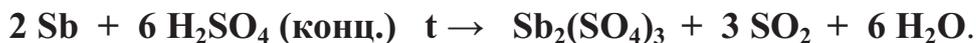
Свойства р-металлов V–VI групп

Элемент	Сурьма	Висмут	Полоний
Символ	Sb	Bi	Po
Номер	51	83	84
Атомный вес, а.е.м.	121,76	208,98	208,98
Радиус атома, А	1,53	1,63	1,53
Радиус иона M^{3+} , А (Полинг)	1,40	1,46	2,23
Плотность, г/дм ³ , 20°С	6690	9800	9136
Твердость по Моосу	3,3	2,5	-
Температура плавления, °С	630,5	271,4	254
Температура кипения, °С	1380	1564	949
Нормальный потенциал, В, при 25°С	+0,20	+0,23	+1,64
Содержание в земной коре, вес. %	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$

Сурьма и висмут энергично взаимодействуют со всеми галогенами с образованием тригаллидов, а при избытке фтора и хлора сурьма образует соответствующие пентагаллиды:



В ряду напряжений *Sb* и *Bi* расположены после водорода. Поэтому на них не действует разбавленная H_2SO_4 и HCl . Концентрированная H_2SO_4 при нагревании окисляет их до $M_2(SO_4)_3$, восстанавливаясь при этом до диоксида серы:



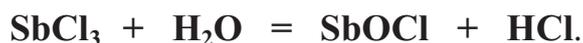
Азотная кислота, как разбавленная, так и концентрированная, окисляет сурьму до степени окисления +5, а висмут – до степени окисления +3:



Сурьма образует сурьмяную кислоту $H_3\text{SbO}_4$, а висмут даёт нитрат, т. е. ведёт себя как типичный металл.

Сурьма и висмут образуют оксиды Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Bi_2O_5 . Оксидам Sb_2O_3 и Bi_2O_3 соответствуют гидроксиды $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$, не растворимые в воде. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид, с преобладанием основных свойств, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – основной. Оксид Sb_2O_5 обладает кислотным характером. Соответствующая ему кислота $H_3\text{SbO}_4$ в воде не растворима и имеет неопределённый состав $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Её соли – стибаты (или антимонаты) содержат анион $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, например, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Bi_2O_5 очень неустойчив, соответствующая висмутовая кислота не выделена в свободном состоянии, однако получены её соли – висмутаты NaBiO_3 , KBiO_3 . Висмутаты являются сильными окислителями.

Соли сурьмы(III) и висмута(III) подвергаются гидролизу по катиону, при этом образуются оксосоли, например хлориды антимоила SbOCl и висмутила BiOCl , нитрат висмутила BiONO_3 :



Для галлидов сурьмы и висмута характерно образование комплексных соединений:



Металлические сурьма и висмут широко применяются для изготовления различных сплавов. Добавка сурьмы к мягким металлам – свинцу и олову – повышает их твердость и устойчивость к кислотам. Содержащие сурьму оловянные бронзы применяются в качестве антифрикционных сплавов. Легкоплавкие сплавы висмута используются для пайки деталей и в приборах, сигнализирующих о пожарах. Из сплава висмута с цезием изготавливают чувствительные к видимой области спектра фотокатоды. Висмут входит в состав сплавов используемых для изготовления термоэлектрических солнечных батарей. Сплав висмута с индием и оловом

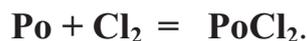
устойчив к коррозии. Небольшие количества висмута и свинца значительно улучшают свойства алюминия при его механической обработке. Металлическая сурьма находит применение в качестве катализатора галогенирования, а также, применяется в качестве полупроводникового материала. Соединения сурьмы применяют в производстве стекла, керамики, резины, красителей, спичек. Из чистых сурьмы и висмута изготавливают электроды для измерения рН в агрессивных средах. Используют соединения сурьмы и висмута в производстве фармацевтических препаратов.

Полоний

Полоний (**Po**) является единственным р-металлом VI группы периодической системы. Это мягкий серебристо-белый металл, существующий в α - и β -модификациях. У него под валентными электронами находится 32-электронная оболочка, поэтому он считается постпереходным металлом. С этим связано проявление релятивистского эффекта, когда увеличение скорости движения и массы электронов приводит к упрочнению связи валентных электронов с остовом атомов.

По химическим свойствам полоний сходен с теллуrom и висмутом. Полоний в соединениях может иметь степень окисления -2, +2, +4 и +6. Самыми устойчивыми соединениями являются вещества, в которых полоний двух- и четырехвалентный. Четырехвалентный полоний образует и простые и комплексные соединения.

Полоний на воздухе довольно быстро окисляется, образуя черную окись полония **PoO**. Способен реагировать с водородом, образуя легколетучий гидрид **H₂Po**. Реагирует с неметаллами и кислотами, аналогично металлам четвертой группы:



Соединения полония (IV) могут растворяться в разбавленном растворе **NaOH**, что свидетельствует об их амфотерных свойствах. Долгое время полоний был известен как один из продуктов превращения радия и добывался в малых количествах. Сейчас производится в форме различных соединений в значимых килограммовых количествах. Используется в основном как источник монохроматического α -излучения. В небольших количествах применяется в сплавах с никелем и марганцем.

d -металлы

К *d*-электронному семейству относятся металлические элементы, в атомах которых формируется электронные *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня. Эти элементы находятся в больших периодах, побочных подгруппах. Они располагаются между *s*- и *p*-элементами и называются *переходными*. В отличие от *s*- и *p*-элементов, валентные электроны

которых находятся на внешнем энергетическом уровне, у *d*-элементов валентные электроны располагаются на *ns*- и $(n-1)d$ -орбиталях. Постоянную степень окисления (+3) имеют элементы подгруппы скандия (*Sc, Y, La*). Остальные *d*-элементы переменновалентны.

В побочных же подгруппах с возрастанием порядкового номера элемента повышается устойчивость соединений в высшей степени окисления. Так соединения хрома(VI), марганца(VII) – сильные окислители, а для соединений молибдена(VI), вольфрама(VI), технеция(VII), рения(VII) окислительные свойства не характерны.

Для геохимии *d*-элементов справедливы почти все закономерности, установленные для распространенности элементов в природе. Известно, что элементы с малыми атомными массами более распространены, чем тяжелые элементы. Более распространены в земной коре *d*-элементы четвертого, чем пятого и шестого периодов. Элементами средней распространенности являются почти все *d*-металлы четвертого периода: *Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn*. К редким элементам относятся: *Sc, Y, La, Zr, Hf, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg*.

Редким и рассеянным является рений. Этот металл не имеет собственных месторождений и обычно сопутствует рудам молибдена, меди, платины. К рассеянным элементам принадлежат *V, Nb, Ta, Cd*. В земной коре не встречается технеций. А *d*-элементы незаконченного седьмого периода со 104 по 110 получены искусственным путем.

Основными формами нахождения в природе *d*-металлов III, IV, V, VI, VII побочных подгрупп являются кислородные соединения. Металлы I, II и VIII, побочных подгрупп встречаются главным образом в виде сульфидов или в самородном состоянии. Самородными металлами являются платиновые металлы, медь, серебро, золото, ртуть. Железо, медь и цинк образуют также и кислородные соединения.

Металлы подгруппы меди

Медь, серебро, золото расположены в побочной подгруппе I группы и относятся к *d*-металлам. Электронная структура атомов этих элементов выражается формулой $(n-1)d^{10}ns^1$. Наличие одного неспаренного электрона на внешнем уровне обуславливает одновалентное состояние рассматриваемых металлов. Предвнешний уровень в атомах *Cu, Ag, Au* должен быть заполнен девятью электронами - $(n-1)d^9ns^2$. “Провал” электрона с внешнего уровня на предвнешний $(n-1)d^{10}ns^1$ способствует завершению этого подуровня, но не обеспечивает его стабильности. “Провалившийся электрон” в отличие от остальных спаренных электронов подвижен и может при возбуждении атома переходить на внешний электронный слой. Поэтому элементы подгруппы меди проявляют в соединениях степень окисления

не только +1, но и +2 и +3. Наиболее характерные степени окисления: для меди +2, для серебра +1, для золота +3 (табл. 1.6).

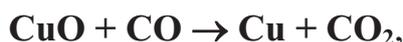
Золото встречается в природе почти исключительно в свободном состоянии, медь и серебро – в свободном состоянии и в виде соединений: медный блеск – Cu_2S ; медный колчедан – $CuFeS_2$; малахит – $Cu(CO_3)(OH)_2$; аргентит – Ag_2S .

Таблица 1.6

Свойства d-металлов I группы

Элемент	Медь	Серебро	Золото
Символ	Cu	Ag	Au
Номер	29	47	79
Атомный вес, а.е.м.	63,546	107, 868	196,967
Радиус атома, А	1,53	1,63	1,79
Радиус иона M^+ , А (Полинг)	1,40	1,46	1,34
Плотность, г/дм ³ , 20°C	8960	10500	19320
Твердость по Моосу	2,5	2,7	2,5
Температура плавления, °С	1083	961	1063
Температура кипения, °С	2582	2177	2707
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	+0,346	+0,799	+1,50
Содержание в земной коре, вес.%	0,01	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$

Медь получают пирометаллургией:



или электролитическим восстановлением из растворов солей:



В качестве восстановителей используют или более активный металл или электроны катода при электролизе:



Серебро, как правило, извлекается в качестве металла спутника при переработке свинцовых концентратов.

Все три металла имеют высокие значения плотности, температур плавления и кипения, наивысшую тепло- и электропроводность. Хорошо куются, прокатываются и вытягиваются. Медь, а особенно, серебро и золото – малоактивные металлы. С водородом, азотом, углеродом они не соединяются даже при высокой температуре. С кислородом непосредственно

соединяется только медь. Легче всего медь и её аналоги реагируют с галогенами. В ряду напряжений эти металлы стоят после водорода, поэтому не вытесняют его из разбавленных кислот. Медь и серебро растворимы в концентрированной H_2SO_4 при нагревании, а также в азотной кислоте любой концентрации. Золото достаточно легко растворяется в царской водке, в смеси серной и марганцевой, серной и азотной кислот и в селеновой кислоте.



Медь образует нерастворимые в воде оксиды: Cu_2O – красного цвета и CuO – чёрного цвета. Гидроксиды меди $CuOH$ и $Cu(OH)_2$ – нерастворимые в воде вещества соответственно жёлтого и голубого цвета, легко разлагаются при нагревании на оксид и воду. $Cu(OH)_2$ наряду с основными свойствами в слабой степени проявляет кислотные свойства; он растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием мало прочных купритов $Na_2[Cu(OH)_4]$, $K_2[Cu(OH)_4]$.



Растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения



Оксид серебра получается только косвенным путём, при взаимодействии соли серебра со щёлочью:



В большом количестве воды Ag_2O заметно растворяется, и этот раствор имеет щелочную реакцию. Соли серебра гидролизу не подвергаются, а это указывает на то, что не выделенный в свободном состоянии $AgOH$ является довольно сильным основанием. Почти все соли меди(II) растворимы в воде, растворы имеют голубую окраску из-за гидратированного иона $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. В водных растворах соли меди подвергаются гидролизу.

Для серебра очень характерны галлиды, из которых AgF хорошо растворим, остальные мало растворимы в воде.

Большинство соединений *Cu*, *Ag* и *Au* являются окислителями.



Металлы подгруппы меди склонны к комплексообразованию. Координационные числа одновалентных меди, золота и серебра равны двум, а двухвалентной меди и трёхвалентного золота – четырём.

Металлическая медь, благодаря высокой электро- и теплопроводности, находит широкое применение в виде электрических проводов, различных труб и радиаторов для теплообменников.

Медь служит для получения разнообразных по свойствам сплавов типа бронз и латуней, выступает в качестве легирующей добавки к сплавам железа и алюминия. Используется как декоративное защитное покрытие других металлов. Применяется в качестве катализатора процесса разложения углеводородов и воды, восстановления оксида азота.

Соединения меди выступают как красители в производстве стекла и как фунгициды в сельском хозяйстве. Не менее разнообразна роль серебра и золота, которые являются валютными резервами финансовых структур.

Серебро и золото выступают уникальными металлами для изготовления посуды и всевозможных аппаратов для пищевой, химической и фармацевтической промышленности. По декоративным и защитным свойствам для стекла, металлов, керамики, фарфора этим металлам практически нет равных.

Ювелирные изделия из чистых металлов и их сплавов обладают широкой гаммой ценовых, прочностных и цветовых оттенков. Металлы находят применение в микроэлектронике и медицине.

Металлы подгруппы цинка

Цинк, кадмий и ртуть это *d*-металлы образующие побочную подгруппу II группы. Электронная структура атомов этих элементов может быть выражена формулой $(n-1)d^{10}ns^2$. Цинк и кадмий проявляют степень окисления +2, ртуть +1 и +2.

В подгруппе цинка наблюдается резкое падение химической активности металлов при переходе сверху вниз. Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Загрязнение цинка свинцом или мышьяком вызывает появление хрупкости.

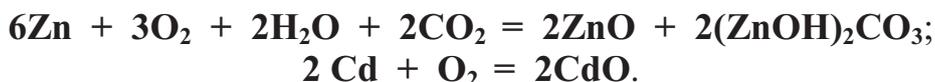
Цинк становится пластичным при температуре 100–150 °С. Кадмий – ковкий и пластичный металл. Ртуть при обычных условиях существует в жидком состоянии. Металлы подгруппы цинка устойчивы на воздухе и в воде (табл. 1.7).

Таблица 1.7

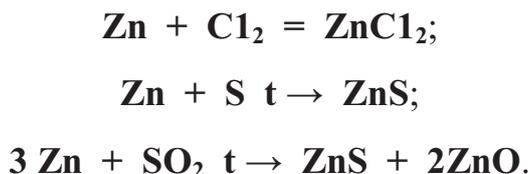
Свойства d-металлов II группы

Элемент	Цинк	Кадмий	Ртуть
Символ	Zn	Cd	Hg
Номер	30	48	80
Атомный вес, а.е.м.	63,390	112,411	200,590
Радиус атома, А	1,27	1,54	1,57
Радиус иона M^{2+} , А (Полинг)	0,74	0,97	1,10
Плотность, г/дм ³ , 20°С	7130	8642	13595
Твердость по Моосу	2,9	2,0	1,5
Температура плавления, °С	419,4	320,9	-38,87
Температура кипения, °С	906	778	357
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	-0,761	-0,402	+0,798
Содержание в земной коре, вес. %	0,02	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$

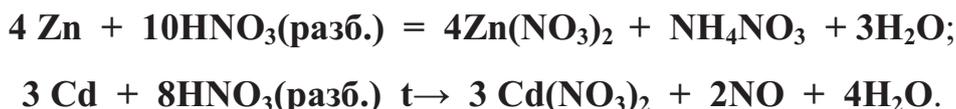
Во влажном воздухе поверхность цинка покрывается тонкой защитной пленкой оксида и основного карбоната, кадмия – защитной пленкой оксида, которые предохраняют металлы от коррозионного действия веществ, находящихся в атмосфере.



При комнатной температуре и во влажном воздухе цинк взаимодействует с галогенами. В сухом состоянии галогены, как и некоторые другие вещества такие как: *S*, *Se*, *NH₃*, *SO₂*, взаимодействуют с цинком только при нагревании:



В ряду напряжений цинк и кадмий стоят до водорода, а ртуть – после. Цинк и кадмий растворяются в концентрированной и разбавленной азотной кислоте:



Цинк и кадмий легко растворяются в *HCl* и разбавленной *H₂SO₄* с выделением водорода:



Вследствие амфотерности оксида цинк растворяется также в концентрированных растворах щелочей.



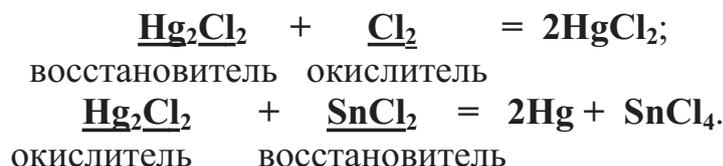
Кадмий в щелочах практически не растворяется, а в кислотах – менее энергично, чем цинк. Ртуть растворима только в кислотах-окислителях: HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 :



При действии разбавленной азотной кислоты на избыток ртути образуется $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, где каждый атом ртути имеет степень окисления +1:



Во всех соединениях ртути (I) атомы ртути связаны между собой парно, образуя двухвалентные группы – $\text{Hg} - \text{Hg} -$. Поэтому формулу нитрата ртути (I) следует писать $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, а не HgNO_3 , также Hg_2Cl_2 , а не HgCl . Диссоциация солей ртути (I) идёт с образованием ионов Hg_2^{2+} . Соединения Hg_2^{2+} в зависимости от условий могут быть окислителями и восстановителями. Например:



Все металлы подгруппы цинка устойчивы на воздухе, так как на поверхности цинка и кадмия при обычной температуре образуется тончайшая оксидная плёнка, защищающая эти металлы от дальнейшего окисления, а ртуть на воздухе при комнатной температуре не окисляется. При нагревании все металлы образуют с кислородом нерастворимые оксиды: ZnO – белого, CdO – коричневого, HgO – жёлтого или красного, Hg_2O – чёрного цвета.

Гидроксиды цинка и кадмия нерастворимы в воде и получают при взаимодействии их солей с растворами щелочей.



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ обладают амфотерными свойствами, а $\text{Cd}(\text{OH})_2$, главным образом, - основными. Оба эти гидроксида легко растворяются в избытке NH_4OH с образованием комплексных аммиакатов:



При взаимодействии растворов солей ртути со щелочами образуются оксиды, так как гидроксиды неустойчивы и разлагаются в момент образования. Ртуть при обычной температуре образует со многими металлами сплавы, называемые амальгамами. *Все соединения ртути ядовиты!*

В водных растворах растворимые соли цинка, кадмия и ртути подвергаются гидролизу. Из малорастворимых солей наиболее характерны сульфиды: *ZnS* – белого, *CdS* – жёлтого, *HgS* – чёрного цвета.

Элементы подгруппы цинка проявляют склонность к комплексообразованию, координационное число их ионов равно 4.

Большая часть металлического цинка используется для антикоррозионного покрытия металлов и, в частности, железа. Применяется он и для цементационного извлечения ценных металлов из растворов их солей. Служит для получения многочисленных сплавов с медью, алюминием, магнием, свинцом, оловом.

Металлический кадмий также используется в производстве различных сплавов, в том числе, легкоплавких и типографских. Как и цинк, находит применение при изготовлении химических источников тока, щелочных аккумуляторов. Его применяют в урановых реакторах.

Ртуть используется во многих физических и физико-химических устройствах и приборах – термометрах, барометрах, манометрах, ареометрах, гироскопах и т. п. Применяется для получения амальгам металлов, имеющих разнообразное промышленное назначение. Служит катализатором в области органического синтеза и электродом при получении неорганических веществ.

Металлы подгруппы скандия

В побочную подгруппу скандия входят металлы, обычно проявляющие в своих соединениях валентность +3.

Все они являются белыми и блестящими, достаточно тугоплавкими металлами. Имеют небольшое количество естественных изотопов.

С химической точки зрения скандий, иттрий и лантан являются активными металлами и в этом они похожи на щелочные металлы (табл. 1.8).

Во влажном воздухе, уже при комнатной температуре, они окисляются и превращаются в соответствующие гидроксиды.



Металлы растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода и образованием солей:

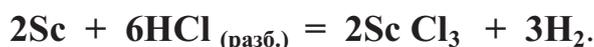
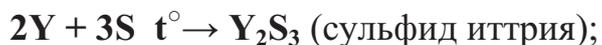


Таблица 1.8

Свойства d-металлов III группы

Элемент	Скандий	Иттрий	Лантан
Символ	Sc	Y	La
Номер	21	39	57
Атомный вес, а.е.м.	44,956	88,906	138,906
Радиус атома, А	1,65	1,78	1,89
Радиус иона M^{3+} , А (Полинг)	0,81	0,93	1,15
Плотность, г/дм ³ , 20°С	2990	4470	6160
Твердость по Моосу	2,5	2,7	2,5
Температура плавления, °С	1541	1528	920
Температура кипения, °С	2837	3320	3447
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	- 2,08	- 2,37	-2,52
Содержание в земной коре, вес. %	0,001	0,002	0,0029

При нагревании, металлы подгруппы скандия реагируют с типическими неметаллами и образуют двойные соединения, такие как MCl_3 , MB_6 , M_4C_3 , MSi_2 , MN , M_2O_3 , M_2S_3 .

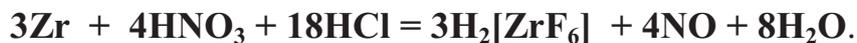


Фториды, фосфаты, карбонаты скандия, иттрия и лантана плохо растворяются в воде, а сульфаты, хлориды, ацетаты, нитраты, напротив – хорошо растворимы в воде. Металлы используют в основном в виде соединений в качестве катализаторов или хромофорных материалов.

Металлы подгруппы титана

В состав побочной подгруппы титана входят три *d* - элемента представляющие собой серебристо-белые блестящие металлы. Их соединения, в которых проявляется степень окисления равная четырём, представляются наиболее устойчивыми веществами. Титан, цирконий и гафний являются весьма твердыми и тугоплавкими металлами. В чистом состоянии обладают хорошими механическими свойствами, которые теряются в присутствии примесей неметаллов. В отношении химических превращений они все относятся к неактивным элементам.

При нормальных условиях металлы устойчивы в воде и на воздухе. Растворяются в царской водке, в смеси азотной и плавиковой кислот или в концентрированной плавиковой кислоте.



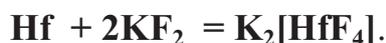
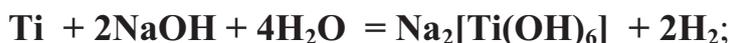
При повышенной температуре реагируют с неметаллами, с образованием соответствующих двойных соединений (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Свойства d-металлов IV группы

Элемент	Титан	Цирконий	Гафний
Символ	Ti	Zr	Hf
Номер	22	40	72
Атомный вес, а.е.м.	47,900	91, 220	178,490
Радиус атома, А	1,47	1,60	1,62
Радиус иона M^{4+} , А (Полинг)	0,68	0,80	0,84
Плотность, г/дм ³ , 20°C	4490	6250	13430
Твердость по Моосу	4,0	4,5	-
Температура плавления, °C	1677	1855	2222
Температура кипения, °C	3277	4474	5280
Нормальный потенциал, В, при 25 °C	- 1,63	- 1,56	- 1,70
Содержание в земной коре, вес.%	0,65	0,025	4,0 · 10 ⁻⁴

Цирконий и титан могут реагировать с расплавленным гидроксидом натрия, а гафний – с расплавленным бифторидом калия, с образованием комплексных соединений.



Благодаря химической устойчивости и термостойкости металлы подгруппы титана находят применение для изготовления специального оборудования, самолетов, кораблей. Сплавы металлов очень важны для техники, поскольку имеют высокую механическую прочность, устойчивость к коррозии, легки, тверды и тугоплавки.

Металлы подгруппы ванадия

Электронная структура элементов подгруппы ванадия показывает содержание на внешнем слое одного, или двух s-электронов, что и опре-

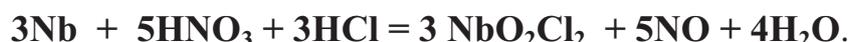
деляет их основные металлические свойства. Внешне это тяжелые парамагнитные металлы светло-серого или серебристо-белого цвета (табл. 1.10).

Таблица 1.10

Свойства d-металлов V группы

Элемент	Ванадий	Ниобий	Тантал
Символ	V	Nb	Ta
Номер	23	41	73
Атомный вес, а.е.м.	50,942	92,906	180,948
Радиус атома, А	1,36	1,47	1,49
Радиус иона M^{5+} , А (Полинг)	0,59	0,70	0,68
Плотность, г/дм ³ , 20°С	5960	8580	16690
Твердость по Моосу	6,0	6,0	6,0
Температура плавления, °С	1710	2487	2987
Температура кипения, °С	3450	4930	5425
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	- 0,87	- 1,10	-
Содержание в земной коре, вес. %	0,02	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Все металлы ванадиевой подгруппы химически инертны. Ввиду похожей электронной структуры и близких радиусов атомов и ионов M^{5+} , ниобий и тантал образуют много изоморфных соединений и проявляют сходные химические свойства. Все металлы устойчивы к действию химических реактивов, при комнатной температуре устойчивы в воде и на воздухе. При нагревании ванадий, ниобий и тантал реагируют с неметаллами кислородом, азотом, углеродом, серой, галогенами. Металлы растворяются в плавиковой, азотной, концентрированной серной кислотах и царской водке:



Особенно инертен тантал и его соединения. Он устойчив и к соляной кислоте и даже к царской водке. Устойчив и к щелочным растворам. Коррозионную стойкость проявляют и сплавы тантала и сплавы ниобия. Растворяются эти металлы только в плавиковой кислоте или смеси концентрированных HF и HNO_3 :



В присутствии окислителей металлы ванадиевой подгруппы реагируют при сплавлении со щелочами:



Высокая твердость и тугоплавкость металлов сопровождается хорошими механическими свойствами в чистом виде. Известны и широко применяются сплавы этих металлов с железом, хромом, титаном, молибденом, вольфрамом, марганцем, алюминием, цирконием, бором, азотом обладающие уникальными прочностными и антикоррозионными свойствами. Этим и определяется их основное промышленное использование.

Металлы подгруппы хрома

Хром является первым представителем *d*-металлов побочной подгруппы VI группы. На внешнем энергетическом уровне атома хрома содержится один электрон ($3d^5 4s^1$), однако соединения, в которых хром был бы одновалентен, неизвестны. Типичные степени окисления хрома +3, +6. Малое число электронов во внешнем энергетическом уровне и низкий ионизационный потенциал обуславливают металлические свойства хрома и его соединений с низкой степенью окисления (табл. 1.11).

Хром – металл, исключительно химически устойчивый, так как покрыт защитной оксидной плёнкой. Концентрированные H_2SO_4 , HNO_3 и царская водка на холоде не действуют на хром, и лишь при нагревании медленно растворяют его. Однако хром реагирует с HCl и разбавленной H_2SO_4 , вытесняя из них водород.

При прокаливании на воздухе образуется оксид хрома (III) Cr_2O_3 – тугоплавкое вещество зелёного цвета, не растворимое в воде. Cr_2O_3 – амфотерен, но малоактивен и реагирует только при сплавлении:

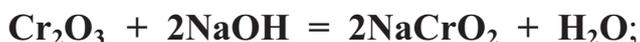
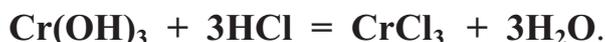


Таблица 1.11

Свойства *d*-металлов VI группы

Элемент	Хром	Молибден	Вольфрам
Символ	Cr	Mo	W
Номер	24	42	74
Атомный вес, а.е.м.	51,996	95, 940	183,840
Радиус атома, А	1,30	1,39	1,41
Радиус иона M^{6+} , А (Полинг)	0,52	0,62	0,68
Плотность, г/дм ³ , 20°С	7200	10220	19320
Твердость по Моосу	5,0	5,5	4,5
Температура плавления, °С	1855	2610	3380
Температура кипения, °С	2642	4830	5930
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	-0,74	- 0,20	+0,11
Содержание в земной коре, вес.%	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$

Косвенным путём могут быть получены оксиды CrO (основной) и CrO_3 (кислотный). $Cr(OH)_2$ обладает основными свойствами, не растворим в воде, на воздухе быстро окисляется. $Cr(OH)_3$ не растворим в воде, имеет амфотерный характер. Он растворяется в кислотах с образованием солей, в которых хром (III) выполняет функцию катиона:



и в щелочах с образованием солей, называемых хромитами, в которых хром (III) входит в состав аниона:

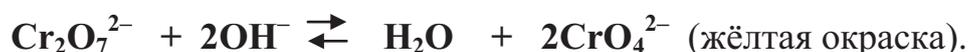


Большинство солей хрома (III) растворимо в воде и растворы в зависимости от температуры имеют различную окраску. Так, сине-фиолетовый раствор $CrCl_3$ при нагревании становится зелёным, а спустя некоторое время после охлаждения приобретает прежнюю окраску. Это изменение окраски объясняется гидратной изомерией:



Соединения хрома (III) являются восстановителями и под действием окислителей переходят в соединения хрома (VI). Оксид хрома(VI) CrO_3 – вещество тёмно-красного цвета, сильный окислитель. При растворении его в воде образуется две кислоты хромовая и дихромовая, известные только в растворах. Соли хромовой кислоты (хроматы) окрашены в жёлтый цвет, присущий иону CrO_4^{2-} , соли дихромовой кислоты (дихроматы) имеют оранжевую окраску, характерную для ионов $Cr_2O_7^{2-}$.

Хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной среде, дихроматы – в кислой. При изменении реакции среды возможен переход хроматов в дихроматы и наоборот:



Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Наиболее сильно окислительные свойства проявляются в кислой среде, при этом соединения хрома(VI) восстанавливаются до соединений хрома (III). Большинство хроматов и дихроматов в воде не растворимо. К растворимым солям относятся соли щелочных металлов, аммония и кальция.

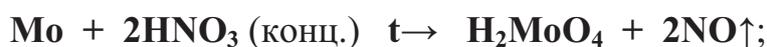
Молибден и вольфрам по основным физическим и химическим свойствам похожи между собой, однако, несколько отличаются от хрома.

Тем не менее, все металлы способны к образованию множества соединений с переменной валентностью. При обычных условиях металлы

подгруппы хрома взаимодействуют только с фтором, с остальными металлами – при нагревании:



Под действием концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре металлы пассивируются. Металлический молибден растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте и царской водке. Вольфрам более устойчив к действию кислот, растворяется только в царской водке и смеси концентрированных кислот *HNO₃* и *HF*:



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

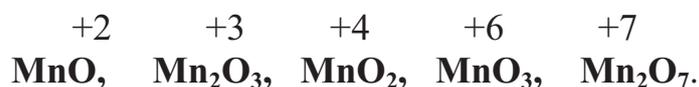


Хром широко используется для покрытия различных металлических деталей, которые защищают их от коррозии. Хроматы и дихроматы стронция, свинца и кадмия в химической промышленности применяются как окислители, используются для изготовления красок. Смесь насыщенного раствора *K₂Cr₂O₇* и концентрированной серной кислоты (хромовая смесь) используют в лаборатории для мытья посуды. Молибден, вольфрам и хром идут на изготовление высококачественных специальных легированных сталей. Вольфрам применяют для изготовления нитей накала электроламп, выпрямителей переменного тока и антикатодов рентгеновских трубок. Некоторые соединения вольфрама используются в качестве катализатора при производстве высококачественных бензинов.

Металлы подгруппы марганца

Марганец является представителем *d*-металлов побочной подгруппы VII группы. Электронная структура его атома выражается формулой *3d⁵4s²*. Типичные степени окисления марганца +2, +4, +7, менее свойственные +3, +6. Для химии марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. При этом в кислой среде для марганца устойчива степень окисления +2, в сильнощелочной +6, в нейтральной +4.

В соответствии с возможными степенями окисления марганец образует оксиды:



С повышением степени окисления марганца ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов. Соединения марганца (II) – восстановители. MnO и Mn_2O_3 и соответствующие им гидроксиды $Mn(OH)_2$ и $Mn(OH)_3$ имеют основной характер (табл. 1.12).

Таблица 1.12

Свойства d-металлов VII группы

Элемент	Марганец	Технеций	Рений
Символ	Mn	Tc	Re
Номер	25	43	75
Атомный вес, а.е.м.	54,938	98,918	186,220
Радиус атома, А	1,28	1,36	1,38
Радиус иона M^{7+} , А (Полинг)	0,46	0,56	0,77
Плотность, г/дм ³ , 20°C	7440	11490	20990
Твердость по Моосу	6,0	-	7,4
Температура плавления, °C	1245	2127	3170
Температура кипения, °C	2150	-	5630
Нормальный потенциал, В, при 25 °C	- 1,18	- 0,24	- 0,30
Содержание в земной коре, вес. %	0,10	-	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Нерастворимый в воде $Mn(OH)_2$ на воздухе, вследствие окисления кислородом, постепенно переходит в бурый $Mn(OH)_3$:

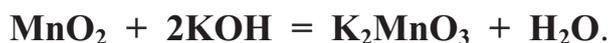


Окончательным продуктом окисления является коричневый оксид-гидроксид марганца:



Соли марганца (II) и их концентрированные растворы обычно окрашены в светло-розовый цвет.

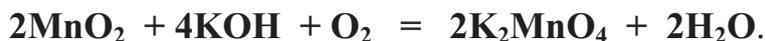
Оксид марганца (IV) MnO_2 – тёмно-бурое нерастворимое в воде вещество, наиболее устойчивое кислородное соединение марганца при обычных условиях. Обладает слабо выраженными амфотерными свойствами. С концентрированной H_2SO_4 он даёт крайне неустойчивую соль $Mn(SO_4)_2$, а при сплавлении со щелочами образует манганиты:



MnO_2 – сильный окислитель, при этом он восстанавливается до солей марганца (II):



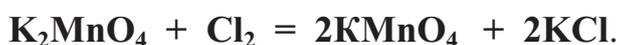
Действием более сильных окислителей может быть окислен до соединений *Mn(VI)*, *Mn(VII)*:



K_2MnO_4 – манганат калия – соль не выделенной в свободном состоянии марганцовистой кислоты H_2MnO_4 . Не получен и оксид *Mn(VI)* – MnO_3 . Растворы манганатов окрашены в тёмно-зелёный цвет, присущий ионам MnO_4^{2-} . Они устойчивы только в сильнощелочной среде, при разбавлении раствора водой манганаты диспропорционируют:



Все производные *Mn(VI)* являются окислителями, особенно в кислой среде. Однако при действии более сильных окислителей они превращаются в соединения марганца(VII):



Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 – зеленовато-чёрная жидкость, сильный окислитель. Растворим в воде. Отвечающая ему марганцовая кислота HMnO_4 известна только в растворах. Эти растворы, а также растворы её солей (перманганаты), окрашены в фиолетово-малиновый цвет, характерный для иона MnO_4^- . При нагревании перманганаты разлагаются с выделением кислорода:



Производные *Mn(VII)* – сильные окислители. В кислой среде они восстанавливаются до солей марганца (II), в нейтральной, а также в слабокислой и слабощелочной – до MnO_2 , в сильнощелочной до манганатов, которые затем постепенно переходят в соединения *Mn(IV)*.

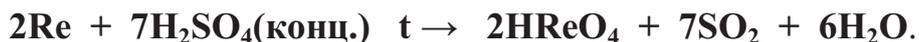
Технеций и рений, подобно марганцу проявляют высокую химическую активность, хотя, эта активность уменьшается с повышением атомного веса элементов. Свойства металлов зависят от степени чистоты и степени измельчения металлов. Технеций и рений имеют близкие атомные и ионные радиусы, поэтому по свойствам они ближе друг к другу, чем к марганцу. Участие металлов в химических реакциях приводит к образованию множества устойчивых соединений с переменной валентностью от +1 до +7. В виде порошков все металлы при комнатной температуре окисляются во влажном воздухе, образуя оксиды:



При нагревании металлы подгруппы марганца активно реагируют с большинством неметаллов:



Технеций и рений взаимодействуют только с кислотами-окислителями. В холодных концентрированных азотной и серной кислотах металлические технеций и рений пассивируются, реакция с этими кислотами протекает лишь при нагревании:



Чистую рениевую или технециевую кислоту можно получить при взаимодействии металлов с пероксидом водорода:



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



Основным потребителем марганца является металлургическая промышленность, где он используется для производства сплавов. Диоксид марганца находит применение как катализатор, адсорбент и композитный компонент гальванических элементов. Широко используются окислительные свойства перманганата калия, например, для отбеливания хлопка и шерсти, для дезинфекции ран в медицине. Существуют и находят актуальное применение многочисленные сплавы технеция и рения с *p*-, *d*- и *f*-металлами. Технеций применяют как конструкционный материал с высокой антикоррозионной устойчивостью. Пертехнат калия KTcO_4 находит использование как ингибитор коррозии. Рений применяется в производстве биметаллических платиново-рениевых катализаторов и при изготовлении высокотемпературных термопар. Нити электроламп из рения, вследствие более высокой тугоплавкости, более долговечны, чем из вольфрама.

Металлы семейства железа

Самым распространенным элементом среди *d*-металлов является железо. Его содержание в земной коре составляет 4% (масс), и это определяет его четвертое место после кислорода, кремния и алюминия.

Железо, кобальт и никель, как и их аналоги по подгруппам, весьма сходны по физическим свойствам и представляют собой металлы с характерным металлическим блеском. Обладают магнитными свойствами, хорошей ковкостью. Имеют высокие температуры плавления, большой удельный вес (табл. 1.13).

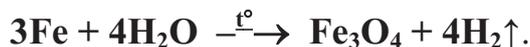
Таблица 1.13

Свойства d-металлов VIII группы подгруппы железа

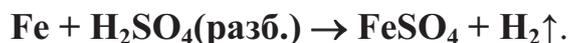
Элемент	Железо	Рутений	Осмий
Символ	Fe	Ru	Os
Номер	26	44	76
Атомный вес, а.е.м.	55,847	101,070	190,200
Радиус атома, А	1,26	1,34	1,35
Радиус иона M^{3+} , А (Полинг)	0,67	0,68	0,67
Плотность, г/дм ³	7870	12300	22700
Твердость по Моосу	4,5	6,4	7,0
Температура плавления, °С	1536	2450	2727
Температура кипения, °С	3250	3727	4230
Нормальный потенциал, В, при 25°С	-0,44	+0,45	+1,50
Содержание в земной коре, вес. %	4,7	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$

Железо устойчиво в сухом воздухе, но под действием влажного воздуха подвергается коррозии. При этом образуется ржавчина, состав которой $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (железо высокой степени чистоты очень устойчиво к коррозии). Кобальт и никель устойчивы во влажном воздухе благодаря образованию защитной оксидной плёнки. В ряду напряжений *Fe, Co, Ni* располагаются перед водородом в той же последовательности, в какой они стоят в периодической системе элементов (табл. 1.14, 1.15).

При высокой температуре (700–900 °С) железо реагирует с парами воды:



В соляной и разбавленной серной кислоте железо, кобальт, никель растворяются при комнатной температуре с выделением водорода и образованием солей M(II):



При действии концентрированной H_2SO_4 и дымящей HNO_3 , при обычной температуре, эти металлы пассивируются. Разбавленная азотная кислота растворяет железо с образованием соли *Fe(II)*; продуктами восстановления HNO_3 могут быть (в зависимости от концентрации) NH_4NO_3 , N_2 , N_2O :



Только концентрированная HNO_3 при нагревании растворяет железо с образованием солей *Fe(III)*:



Таблица 1.14

Свойства d-металлов VIII группы подгруппы кобальта

Элемент	Кобальт	Родий	Иридий
Символ	Co	Rh	Ir
Номер	27	45	77
Атомный вес, а.е.м.	58,933	102, 905	192,200
Радиус атома, А	1,26	1,34	1,36
Радиус иона M^+ , А (Полинг)	0,64	0,69	0,64
Плотность, г/дм ³ , 20°С	8830	12420	22650
Твердость по Моосу	4,5	6,0	6,25
Температура плавления, °С	1492	1966	2454
Температура кипения, °С	3185	3729	4130
Нормальный потенциал, В, при 25 °С	- 0,28	+0,60	+1,00
Содержание в земной коре, вес. %	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Только концентрированная HNO_3 при нагревании растворяет железо с образованием солей $Fe(III)$:



Кобальт и никель растворяются в HNO_3 с образованием солей $M(II)$ и выделением NO_2 в случае концентрированной кислоты и NO в случае разбавленного раствора:



Fe , Co , Ni образуют оксиды MO , M_2O_3 и M_3O_4 ($MO \cdot M_2O_3$). Оксид железа, соответствующий степени окисления +6, FeO_3 в свободном состоянии не получен, известны соответствующие соли ферраты – Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 .

Оксиды MO и соответствующие им гидроксиды $M(OH)_2$ обладают основными свойствами, практически не растворимы в воде. $M(OH)_2$ получают при взаимодействии солей $M(II)$ со щелочами. Гидроксид $Fe(OH)_2$ легко окисляется и частично переходит в $Fe(OH)_3$:



Гидроксид $Co(OH)_2$ существует в виде двух модификаций - синей и розовой, окисляется в $Co(OH)_3$ под воздействием кислорода воздуха, но медленнее, чем $Fe(OH)_2$. Под действием окислителей H_2O_2 , Br_2 окисление идет гораздо быстрее. В отличие от $Fe(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ гидроксид $Ni(OH)_2$ устойчив на воздухе и устойчив к действию H_2O_2 . Окисляется только более энергичными окислителями (Cl_2 , Br_2):



Таблица 1.15

Свойства d-металлов VIII группы подгруппы никеля

Элемент	Никель	Палладий	Платина
Символ	Ni	Pd	Pt
Номер	28	46	78
Атомный вес, а.е.м.	58,710	106,400	195,090
Радиус атома, А	1,25	1,37	1,39
Радиус иона M^{2+} , А (Полинг)	0,69	0,80	0,80
Плотность, г/дм ³ , 20°C	8907	11970	21450
Твердость по Моосу	5,0	4,8	4,3
Температура плавления, °C	1455	1552	1769
Температура кипения, °C	3075	3127	3827
Нормальный потенциал, В, при 25 °C	-0,25	+0,83	+1,20
Содержание в земной коре, вес. %	0,018	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$

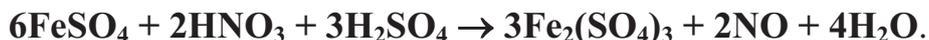
Оксид Fe_2O_3 и соответствующий гидроксид проявляют основные свойства, легко растворяются в кислотах, но могут проявлять и слабые амфотерные свойства. При сплавлении со щелочами или содой образуют ферриты:



Оксиды Co_2O_3 и Ni_2O_3 и соответствующие им гидроксиды $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_3$ плохо растворимы в воде, являются сильными окислителями. При действии на них кислот образуют соли $M(II)$:



Для железа более устойчивыми являются соединения со степенью окисления +3, для никеля и кобальта +2. Поэтому Fe^{2+} является довольно сильным восстановителем:



Соединения Co^{2+} и Ni^{2+} восстановительными свойствами в заметной степени не обладают. В степени окисления +3 железо, кобальт и никель проявляют окислительные свойства; окислительная способность увеличивается в ряду $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$.

Соли сильных кислот, как правило, все хорошо растворимы, растворы их вследствие гидролиза имеют кислую среду.

Железо, кобальт, никель и их сплавы широко применяются во всех отраслях промышленности благодаря наличию хороших механических и

физико-химических свойств. Спектр этих сплавов включает магнитные, немагнитные, кислото- и щелочестойкие, нержавеющие, жаропрочные, твердые, ковкие, антифрикционные и т. п.

f-металлы

К f-металлам относятся две группы металлов с соответствующими названиями: лантаноиды и актиноиды.

Лантаноиды – семейство из 14 элементов с порядковыми номерами 58–71, расположенных в 4-м периоде периодической системы Д.И. Менделеева за лантаном. Лантаноиды подразделяют на две группы: цериевую (*La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu*) и иттриевую (*Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu*). В природе лантаноиды сопутствуют друг другу. Выделение отдельных элементов является очень трудной задачей ввиду большого сходства их свойств. «Иттриевые земли» были открыты И. Гадолиным еще в 1794 г. в минерале, найденном в Швеции (близ Иттербю) и названном гадолинитом. В 1803 г. М. Клапрот и одновременно Я. Берцелиус выделили новую «цериевую землю». На протяжении последующих ста лет были открыты и выделены из иттриевых и цериевых земель все лантаноиды.

Общая электронная конфигурация лантаноидов – $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$.

В табл. 1.16 приведены электронные конфигурации лантаноидов и их наиболее устойчивые степени окисления.

Таблица 1.16

Электронная конфигурация и степени окисления лантаноидов

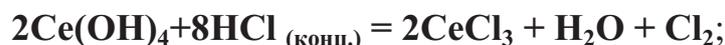
Элемент		Электронная конфигурация	Степень окисления
Церий	Ce	$4f^2 6s^2$	+3, +4
Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	+3, +4
Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	+3
Прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	+3
Самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	+2, +3
Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	+2, +3
Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3
Тербий	Tb	$4f^9 6s^2$	+3, +4
Диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$	+3, +4
Гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$	+3
Эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$	+3
Тулий	Tm	$4f^{13} 6s^2$	+2, +3
Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$	+2, +3
Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3

Периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а потом по два электрона предопределяет внутреннюю периодичность свойств лантаноидов. Периодически изменяются металлические радиусы, степени окисления, температуры плавления и кипения, величины магнитных моментов, окраска и другие свойства. Участие 4f-электронов в образовании химической связи обусловлено предварительным возбуждением на уровень 5d. Энергия возбуждения одного электрона невелика, поэтому обычно лантаноиды проявляют степень окисления +3. Однако некоторые из них проявляют так называемые аномальные степени окисления – +2, +4. Эти состояния окисления связывают с образованием наиболее устойчивых электронных конфигураций 4f⁰, 4f⁷, 4f¹⁴. Так, **Ce** и **Tb** приобретают конфигурации f⁰ и f⁷, переходя в состояние окисления +4, тогда как **Eu** и **Yb** имеют соответственно конфигурации – f⁷ и f¹⁴ в состоянии окисления +2. Однако существование **Pr (IV)**, **Sm (II)**, **Dy (IV)** и **Tm (II)** свидетельствует об относительности критерия особой устойчивости электронных конфигураций 4f⁰, 4f⁷ и 4f¹⁴. Как и для d-элементов, стабильность состояния окисления наряду с этим фактором характеризуется термодинамическими параметрами реального соединения.

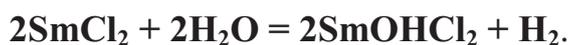
Лантаноиды – металлы серебристо-белого цвета, пластичны и легко поддаются ковке, прокатке. (В ряду напряжений они находятся значительно левее водорода), электродные потенциалы лантаноидов составляют около –2,4 В). Поэтому все лантаноиды взаимодействуют с водой с выделением водорода:



Активно происходит и взаимодействие лантаноидов с кислотами, однако, в **HF** и **H₃PO₄** лантаноиды устойчивы т.к. покрываются пленкой нерастворимых солей. Соединения лантаноидов со степенью окисления IV малостойки и проявляют сильные окислительные свойства (устойчивы соединения **Ce** и **Tb**):



а соединения со степенью окисления II (**Eu**, **Sm**, **Yb**) – восстановительные, причем окисляются даже водой:



Лантаноиды очень реакционноспособны и легко взаимодействуют со многими элементами периодической системы: в кислороде сгорают при 200–400 °С с образованием Э₂O₃, а в атмосфере азота при 750–1000 °С образуют нитриды. Церий в порошкообразном состоянии легко воспламеняется на воздухе, поэтому его используют при изготовлении кремней для

зажигалок. Лантаноиды взаимодействуют с галогенами, серой, углеродом, кремнием и фосфором. С большинством металлов лантаноиды дают сплавы. При этом часто образуются интерметаллические соединения. Химическая активность элементов в ряду *Ce–Lu* несколько уменьшается из-за уменьшения их радиусов. С кислородом все лантаноиды образуют основные оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$, характеризующиеся высокими энтальпиями и энергиями Гиббса образования ($\Delta G_{f,298}^\circ \approx -1600$ кДж/моль) и являющиеся химически и термически устойчивыми; так, La_2O_3 плавится при температуре 2000 °С, а CeO_2 – около 2500 °С.

Самарий, европий и иттербий, кроме оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$, образуют также монооксиды *EuO*, *SmO*, *YbO*. Церий легко образует оксид CeO_2 . С растворами щелочей оксиды лантаноидов (III) не взаимодействуют, однако получены кристаллические соединения состава *LiЭO*₂ и *NaЭO*₂, что свидетельствует об амфотерности $\text{Э}_2\text{O}_3$. При прокаливании оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, подобно Al_2O_3 теряют химическую активность. Оксиды лантаноидов в воде нерастворимы, но энергично взаимодействуют с ней, образуя гидроксиды:



Гидроксиды лантаноидов по силе уступают лишь гидроксидам щелочноземельных металлов. Лантаноидное сжатие приводит к уменьшению ионности связи Э–OH и уменьшению основности в ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3$ – $\text{Lu}(\text{OH})_3$. В ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3$ – $\text{Lu}(\text{OH})_3$ так же уменьшается термическая устойчивость и растворимость гидроксидов, например:

$$\text{PP La}(\text{OH})_3 = 1,0 \cdot 10^{-19}, \text{ а PP Lu}(\text{OH})_3 = 2,5 \cdot 10^{-24}.$$

Водородные соединения лантаноидов химически весьма активны и энергично взаимодействуют с кислородом, галогенами и другими сильными окислителями. Особенно реакционноспособны соединения типа ЭH_3 . Гидриды лантаноидов образуются при взаимодействии простых веществ при нагревании (300–400 °С). Все лантаноиды образуют гидриды состава ЭH_2 , и, за исключением *Eu* и *Yb* соединения, приближающиеся по составу к ЭH_3 . Особенности образования гидридов европием и иттербием, по-видимому, связаны с устойчивостью $4f^7$ – и $4f^{14}$ – конфигураций. Гидриды ЭH_2 построены по типу флюорита и имеют солеобразный характер. В большей мере, ЭH_2 напоминают ионные гидриды щелочно-земельных металлов, а с гидридами d-элементов имеют мало общего.

Со многими органическими веществами лантаноиды образуют комплексные соединения. Важное значение для разделения лантаноидов имеют комплексы с лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислотой. В промышленности лантаноиды получают восстановлением соответствующих галогенидов чистым кальцием или электролизом расплавов.

На основе лантаноидов получают многие уникальные материалы, которые находят широкое применение в различных областях науки и техни-

ки. Например, лантаноиды используются как добавки к стали и в сплавах с другими металлами для улучшения механической стойкости, коррозионной устойчивости и жаропрочности; используются в производстве материалов, адсорбирующих водород (например, $MmNi_5$), как добавки к ядерным материалам, в качестве пирофорных материалов (например, порошкообразный Ce), в специальной керамике, оптических стеклах (стекла для телевизионных экранов), в производстве катализаторов для утилизации выхлопных газов, а также в получении магнитных материалов (например, $(Nd_{1-x}Dy_x)_{15}Fe_{77}B_8$ или $(Nd_{1-x}Dy_x)_{15}Fe_{76}B_8$). Соединения лантаноидов используют для изготовления лаков и красок, светящихся составов, в производстве кожи, в текстильной промышленности, в радиоэлектронике для изготовления катодов. Примеси лантаноидов содержатся в лазерных материалах. Все вышеперечисленное – лишь небольшая часть из списка областей применения лантаноидов. Развитие высоких технологий все более и более связано с использованием лантаноидов, степень чистоты которых должна быть очень высока.

Актиноиды, семейство из 14 химических элементов с атомными номерами Z 90–103, расположенных в 7 периоде системы Менделеева за актинием Ac и относящихся, как и актиний, к III группе системы. К актиноидам принадлежат: торий Th ($Z = 90$), протактиний Pa (91), уран U (92), нептуний Np (93), плутоний Pu (94), америций Am (95), кюрий Cm (96), берклий Bk (97), калифорний Cf (98), эйнштейний Es (99), фермий Fm (100), менделевий Md (101), нобелий No (102) и лоуренсий Lr (103). Все актиноиды радиоактивны, то есть не имеют стабильных изотопов. Th , Pa и U принадлежат к естественно-радиоактивным элементам, встречающимся в природе, и открытым ранее других актиноидов. Остальные актиноиды, часто называемые трансурановыми элементами, получены в 1940–1963 гг. искусственным путем при помощи ядерных реакций. Из них только Np и Pu обнаружены в ничтожно малых количествах в некоторых радиоактивных рудах, более тяжелые актиноиды (т. е. актиноиды с большими атомными номерами) в природе не найдены.

Огромная заслуга в изучении актиноидов принадлежит американскому химику Г. Т. Сиборгу, который выдвинул гипотезу о существовании группы актиноидов (1942 г.) и под руководством или при участии которого было впервые синтезировано девять актиноидов. Выделение актиноидов в специальное семейство связано со схожестью химических свойств этих элементов между собой и с актинием, что объясняется сходным строением наружных электронных оболочек их атомов (табл. 1.17).

Название актиноиды (от актиний и греч. *eidos* – вид) означает – подобные актинию. Оно дано актиноидам по аналогии с лантаноидами – семейством из 14 элементов, также относящихся к III группе системы Менделеева и следующих в шестом периоде за лантаном. Свойства элементов обоих семейств во многом сходны друг с другом.

Таблица 1.17

Электронные конфигурации атомов актиноидов

Элемент	Число электронов на некоторых подуровнях							
	5-й оболочки				6-й оболочки			7-й оболочки
	s	p	d	f	s	p	d	s
Th	2	6	10	0	2	6	2	2
Pa	2	6	10	2	2	6	1	2
U	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	2	6	10	6	2	6	0	2
Am	2	6	10	7	2	6	0	2
Cm	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	2	6	10	8	2	6	1	2
Cf	2	6	10	9	2	6	1	2
Es	2	6	10	11	2	6	0	2
Fm	2	6	10	12	2	6	0	2
Md	2	6	10	13	2	6	0	2
No	2	6	10	14	2	6	0	2
Lr	2	6	10	14	2	6	1	2

Близость химических свойств актиноидов между собой и их сходство с лантаноидами связаны с особенностями строения электронных оболочек атомов этих семейств. Отличие актиноидов (и соответственно лантаноидов) от других элементов состоит в том, что при переходе от первого актиноида - **Th** ($Z = 90$) ко второму - **Pa** ($Z = 91$) и т. д. вплоть до последнего актиноида - **Lr** ($Z = 103$), каждый новый электрон, появляющийся в атомах параллельно с увеличением атомного номера (Z), попадает не на внешние оболочки (6 и 7 от ядра), как это бывает обычно, а заполняет более близкую к ядру 5-ю оболочку. У лантаноидов (число оболочек 6) также заполняется электронами более близкая к ядру 4-я оболочка (а не наружные - 5 и 6). Таким образом, у элементов обоих семейств, происходит заполнение 3-й снаружи электронной оболочки, а строение 2 наружных оболочек оказывается сходным. Число электронов на этих наружных оболочках у актиноидов и лантаноидов, как правило, не отличается более чем на 1, причем почти во всех случаях представители каждого из семейств, равноудаленные соответственно от лантана и актиния, содержат на 2 наружных оболочках строго одинаковое число электронов. Электронные конфигурации атомов актиноидов даны в таблице.

То обстоятельство, что при переходе от **Th** к **Lr** число электронов на 2 внешних оболочках, как правило, не изменяется, а положительный заряд ядра постепенно возрастает, вызывает более сильное притяжение внешних электронов к ядру и приводит к так называемому актиноидному сжатию.

У нейтральных атомов и ионов актиноидов одинаковой валентности при увеличении атомного номера радиусы не увеличиваются, как это обычно бывает, а даже несколько уменьшаются (например, радиус U^{3+} равен 1,03 Å, Np^{3+} - 1,01 Å, Pu^{3+} - 1,00 Å, Am^{3+} - 0,99 Å и т. д.).

Химические свойства элементов зависят в основном от числа электронов на наружных слоях и размера атомных и ионных радиусов, поэтому не удивительно, что, во-первых, свойства актиноидов близки между собой, и, во-вторых, химическое поведение актиноидов и лантаноидов обладает большим сходством. Это сходство особенно заметно, когда элементы находятся в одинаковом валентном состоянии. Так, 3-валентные актиноиды образуют те же нерастворимые соединения (гидрооксиды, фториды, карбонаты, оксалаты и др.), что и 3-валентные лантаноиды; трифториды, трихлориды и другие аналогичные соединения 3-валентных актиноидов образуют изоструктурные ряды (другими словами, соединения, входящие в такие ряды, например в ряд $MeCl_3$, где Me - атом актиноидов, обладают сходными кристаллическими решетками, параметры которых постепенно уменьшаются по мере роста атомного номера (Z) атома актиноидов). Такие же изоструктурные ряды образуют оксиды (IV), тетрафториды, гексафториды и другие соединения актиноидов. По склонности к гидролизу соединения 5-валентных актиноидов, например пентахлориды, очень близки между собой. В растворах 6-валентные актиноиды существуют в виде MeO_2^{2+} -ионов и т. д. Приведенные примеры далеко не исчерпывают всех случаев сходства актиноидов, но и на них можно убедиться в его наличии.

Однако, кроме общих черт, между актиноидами и лантаноидами имеется и существенная разница. Так, актиноиды часто образуют соединения в состояниях окисления, значительно более высоких, чем +3, что не характерно для лантаноидов.

В своих соединениях актиноиды проявляют следующие валентности: Th (3, 4), Pa (3, 4, 5), U (3, 4, 5, 6), Np (3, 4, 5, 6, 7), Pu (3, 4, 5, 6, 7), Am (3, 4, 5, 6), Cm (3, 4), Bk (3, 4), Cf (2, 3), Es (3), Fm (3), Md (2, 3), No (2, 3). Таким образом, валентность 3 характерна для актиноидов только после Am . Первые члены семейства актиноидов (Th , Pa и U) в своих соединениях чаще бывают соответственно 4-, 5- и 6-валентными. Актиниоды в большей степени, чем лантаноиды, склонны к комплексообразованию. Указанные особенности актиноидов объясняются тем, что "вновь пришедшие" на 5-ю от ядра оболочку электроны (так называемые $5f$ -электроны или электроны $5f$ -подуровня) по энергии связи с ядром очень близки к электронам 6-й оболочки (так называемым $6d$ -электронам или электронам $6d$ -подуровня); эти $6d$ -электроны и могут проявлять себя как дополнительные валентные.

У лантаноидов же "вновь пришедшие" $4f$ -электроны всегда связаны с ядром значительно прочнее, чем $5d$ -электроны. в основном, от ионного радиуса элементов, причем можно подобрать такие условия, что быстрее всего колонку покинут ионы с наименьшими радиусами.

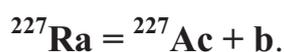
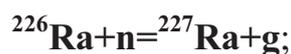
Так как радиусы ионов от *Th* к *Lr* постепенно уменьшаются, то выход ионов актиноидов будет происходить в последовательности, обратной их атомным номерам *Z*. Порядок в выходе актиноидов выполняется столь строго, что дает возможность по наличию радиоактивных атомов в той или иной порции раствора, прошедшего через колонку, сделать вывод, какие именно элементы присутствуют в смеси, и точно определить их порядковые номера. Метод обладает высокой избирательностью, требует небольших затрат времени и пригоден даже тогда, когда в наличии имеется лишь несколько атомов элемента. Он был использован, в частности, при открытии *Bk*, *Cf*, *Es*, *Fm* и *Md*.

За исключением тория и протактиния, все актиноиды существуют в водных растворах в трехвалентном состоянии, хотя оно не является предпочтительным или наиболее устойчивым окислительным состоянием в обычных условиях для элементов до америция. Устойчивое четырехвалентное состояние наблюдается у элементов от тория до плутония и у берклия. Пятивалентное состояние надежно установлено для элементов от протактиния до америция, а шестивалентное от урана до америция. Четырехвалентное состояние кюрия ограничено несколькими твердыми соединениями, практически *CmO₂* и *CmF₄*, и представлено в устойчивых комплексных ионах. Четырехвалентное состояние калифорния ограничено твердыми соединениями *CfO₂*, *CfF₄*. Двухвалентное состояние во второй половине ряда появляется у калифорния и становится все более устойчивым по мере продвижения к нобелию. Двухвалентные менделевий и нобелий наблюдались в водных растворах, а для нобелия это оказалось наиболее устойчивым состоянием. Двухвалентный америций встречался только в твердых соединениях. Образование четырехвалентного берклия, возможно, связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненной 5f-оболочки (5f⁷), а двухвалентное состояние нобелия отражает устойчивость полностью укомплектованной 5f-оболочки (5f¹⁴). Необходимы большие усилия, чтобы все элементы от плутония до нобелия были получены в двухвалентном состоянии, и для того, чтобы утверждать, что двухвалентное состояние является устойчивым для элементов от фермия до нобелия. Однако подтверждений этому не имеется. Менделевий зарегистрирован в одновалентном состоянии, но доказательства существования моновалентных ионов актиноидов сомнительны.

Ионы актиноидов в различных степенях окисления имеют по существу различные структуры. В водных растворах при pH < 3 существуют четыре типа катионов актиноидов. Ионы вида *M³⁺* или *M⁴⁺*, аналогично катионам с высоким зарядом, проявляют большую склонность к сольватации, гидролизу и полимеризации. Для актиноидных элементов в высших степенях окисления эффективный заряд простого иона уменьшается за счет образования оксигенированных форм общего вида *MO₂⁺* и *MO₂²⁺*.

Актиноидные ионы MO_2^+ и MO_2^{2+} в высшей степени устойчивы и в таком виде принимают участие в огромном количестве реакций.

Элементы от актиния до плутония встречаются в природе. Нептуний (^{237}Np , ^{239}Np) и плутоний (^{239}Pu) присутствуют в природе в незначительных количествах как результат нейтронных реакций в урановых рудах. Долгоживущий ^{244}Pu обнаружен в редкоземельном минерале бастнезите в количестве 1 часть на 10^{18} и, первичного происхождения. Только элементы торий, протактиний и уран присутствуют в природных объектах в количествах, позволяющих их извлечение. Более важно, что содержание тория и урана в некоторых минеральных образованиях настолько высоко, что позволяет добывать их путем обычных горных разработок. Наиболее богатые месторождения урана обнаружены в Северном Саскачеване в Канаде. Ведущими производителями урановой руды, для которых имеются статистические данные, являются Канада, Южная Африка, Австралия и Намибия. Выделение тория и урана из этих руд практиковалось за много лет до открытия трансурановых элементов, и существуют технологии для их выделения из различных руд. Актиний и протактиний являются продуктами распада естественного изотопа ^{235}U и присутствуют в урановых минералах в таких низких концентрациях, что их выделение из природных образцов является весьма сложной и неблагодарной задачей. Для сравнения, имеется относительно простой метод получения актиния, протактиния и большинства отсутствующих в природе трансурановых элементов путём нейтронного облучения в ядерном реакторе элементов с меньшим атомным номером. Так, актиний может быть получен в мультиграммовых количествах путём взаимодействия радия с нейтронами, получающимися в высокопоточном ядерном реакторе:



Образовавшийся актиний может быть отделен от материнского радия экстракционным или ионообменным методом, и граммовые количества актиния были получены таким способом. Это совсем не легкая задача, принимая во внимание образование высокорadioактивных веществ. Но предпочтительнее, чем выделение из природных источников.

Актиноидные металлы высоко электроположительны и реагируют с водяным паром, кислородом и, в мелкодисперсном состоянии, с азотом воздуха. Актиноиды образуют очень устойчивые оксиды и фториды, и необходимы сильные восстановители и высокая температура для восстановления их до металлов. Ранние получения актиноидных металлов включали восстановление безводных три- или тетрафторидов металлическим литием или барием при высокой температуре. Напротив, оксиды актиноидов восстанавливаются при высоких температурах металлическим ланта-

ном или торием. Металлические актиниды могут быть получены из реакционной смеси достаточно чистым путём возгонки металла. Восстановление оксидов является предпочтительным способом для получения от миллиграммовых до граммовых количеств *Ac*, *Am*, *Cm*, *Bk*, *Cf* и *Es*. Металлический уран, торий и плутоний получают при обычных технологических операциях.

Многие современные исследования металлического состояния требуют очень чистых металлов. В зависимости от природы примесей металлические актиниды могут быть очищены отгонкой примесей в очень высоком вакууме, отгонкой самого металла с образованием пленки очень чистого металла, или путем электроосаждения из расплавов солей. Очень чистые металлы могут быть получены с помощью процесса Ван Аркеля, который состоит из превращения неочищенного металла в летучий йодид за счет реакции с элементарным йодом при повышенной температуре с последующим разложением газообразного йодида на раскалённой нити. При этом образуется чрезвычайно чистый металл, который используется для таких целей, как измерение сверхпроводимости, которое требует металл высочайшей чистоты.

Из всех актиноидов к настоящему времени практическое применение находят главным образом *Th*, *U* и *Pu*. Изотопы ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu служат как ядерное горючее в атомных реакторах и играют роль взрывчатого вещества в атомных бомбах. Некоторые изотопы актиноидов (^{238}Pu , ^{242}Cm и другие), испускающие α -частицы высокой энергии, могут служить для создания источников тока со сроком службы до 10 лет и более, необходимых, например, для питания навигационной радиоаппаратуры спутников. В таких источниках тока тепловая энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде, при помощи специальных устройств преобразуется в электрический ток. Изучение свойств актиноидов имеет большое теоретическое значение, так как позволяет расширить знания о свойствах атомных ядер, химическом поведении элементов.

2. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

2.1. Способы получения металлов из руд

Только небольшое число металлов (*Cu*, *Hg*, *Ag*, *Pt*, *Au*) встречается в природе в самородном виде. Это позволяет получать такие металлы без использования сложных технологий или химических реактивов, например, промывкой руды, содержащей золото, просто водой. Большинство же металлов находится в природе в форме минералов. Различные виды встречающегося в природе минерального сырья, пригодного для получения металлов в промышленном масштабе, называются рудами. Среди наиболее

распространённых природных соединений металлов – оксиды, сульфиды, карбонаты, силикаты, сульфаты. В основе всех методов выделения металлов из руд лежит восстановление их по уравнению:

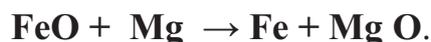


где n – валентность металла. В качестве восстановителей применяют графит, оксид углерода (II), водород, активные металлы, электрический ток и др.

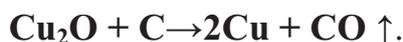
Классифицируют способы получения металлов из руд следующим образом:

- 1) пирометаллургические – карботермический, металлотермический;
- 2) электрометаллургические;
- 3) гидрометаллургические.

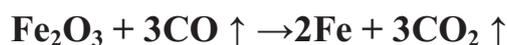
Пирометаллургический способ заключается в применении высоких температур в процессе восстановления металла и подразделяется на карботермию и металлотермию. В металлотермии используются процессы восстановления более активными металлами, а также, кремнием (силикотермия), восстановление водородом (водородотермия), гидридами металлов и т. д.



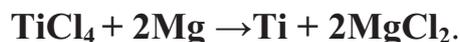
Карботермия – способ восстановления оксидов металлов углеродом или оксидом углерода CO при высоких температурах:



В доменных печах в качестве восстановителя применяют оксид углерода:



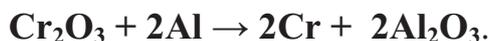
В **металлотермии** в качестве восстановителей используют более активные металлы при высоких температурах (*Al, Mg, Ca* и др.). Например, этим методом получают титан, уран, ванадий:



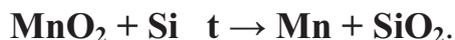
Не все металлы можно получить восстановлением углеродом или оксидом углерода. Так, реакция



не может протекать даже при довольно высоких температурах, в то время как алюмотермия легко осуществима. Если в качестве восстановителя применяют алюминий, то этот метод получил название *алюмотермии*:

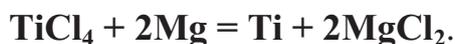
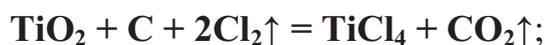


Некоторые металлы (например, марганец) с углеродом образуют карбиды, поэтому в таких случаях более экономичным методом является *силикотермия*:



Восстановление водородом проводится, как правило, тогда, когда необходимо получить сравнительно чистый металл. Водород используется, например, для получения чистого железа, вольфрама из WO_3 , рения из NH_4ReO_4 , осмия из $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ и др.

К пирометаллургии относят обычно и хлорную металлургию. Сущность метода заключается в хлорировании сырья в присутствии восстановителя или без него и дальнейшей переработке полученных хлоридов металлов, например:

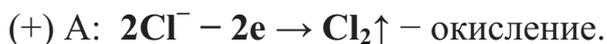


Преимуществами метода хлорирования являются: высокая скорость процесса, полнота использования сырья, возможность разделения большого числа компонентов за счет различной летучести и термической устойчивости хлоридов.

Электрометаллургия – технология, основанная на применении электрической энергии для восстановления металлов. Электрометаллургия включает процессы получения металлов методами электротермии и электролиза.

В первом случае электрический ток служит источником создания высоких температур (например, выплавка стали в электропечах); во втором – используется для непосредственного выделения металлов из соединений.

Такие активные металлы, как *K, Na, Ca, Mg, Al* и др., получают электролизом расплавов их соединений. Например, при электролизе расплава хлорида натрия получают металлический натрий и газообразный хлор: расплав соли *NaCl*, анод *C* (графит):



Получение алюминия – сложный процесс, сопряженный с большими трудностями. Основное исходное сырье – оксид алюминия Al_2O_3 – не проводит электрический ток и имеет очень высокую температуру плавления (около 2050°C). Поэтому электролизу подвергают расплавленную смесь криолита Na_3AlF_6 и оксида алюминия. Смесь, содержащая около 10 % масс. Al_2O_3 плавится при 960°C и обладает электропроводностью, плотностью и вязкостью, наиболее благоприятными для проведения процесса. Для дополнительного улучшения этих характеристик в состав смеси вво-

дят добавки AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 . Благодаря этому проведение электролиза оказывается возможным при 950 °С. Электролизер для выплавки алюминия представляет собой железный кожух, выложенный изнутри огнеупорным кирпичом. Его дно (под), собранное из блоков спрессованного угля, служит катодом.

Аноды (один или несколько) располагаются сверху: это алюминиевые каркасы, заполненные угольными брикетами.

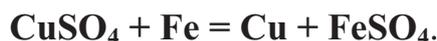
Электролизеры устанавливают сериями, каждая серия состоит из 150 и большего числа электролизеров. При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде – кислород. Алюминий, обладающий большей плотностью, чем исходный расплав, собирается на дне электролизера; отсюда его периодически выпускают. По мере выделения металла, в расплав добавляют новые порции оксида алюминия.

Выделяющийся при электролизе кислород взаимодействует с углеродом анода, который выгорает, образуя CO и CO_2 .

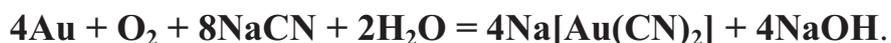
Гидрометаллургия – технология, осуществляющая получение металлов из руд с помощью водных растворов специальных реагентов (кислот, щелочей, солей), которые переводят металлы из нерастворимого в руде состояния в водорастворимое. Далее металл из водных растворов выделяют либо восстановлением его более активным металлом, либо электролизом (если металл неактивный), либо экстракцией органическими соединениями. Например, получение меди:



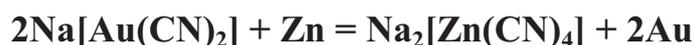
Из полученного раствора медь выделяется, например, восстановлением железом:



Гидрометаллургическим методом отделяют *Ag*, *Au*, *Pb* и другие металлы от пустой породы, содержащейся в руде:



Далее золото восстанавливают из раствора более активным металлом:



Особое место в гидрометаллургии занимает экстракция – извлечение ценного компонента раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором.

В настоящее время существует целая отрасль металлургии, использующая различные химические экстрагенты при выделении металлов из смесей.

2.2. Получение металлов высокой степени чистоты

С повышением чистоты металлов значительно улучшаются их характеристики. Они становятся более пластичными, тепло- и электропроводными, труднее подвергаются коррозии и т. д.

Получение металлов высокой чистоты представляет собой очень сложную задачу, решенную далеко не для всех металлов. Существует ряд методов очистки, рассмотрим некоторые из них.

При вакуумной плавке – металл расплавляют в вакууме, что позволяет избавиться от ряда легколетучих и легкоплавких примесей различных металлов, неметаллов, газов. Этот метод дает не очень большую степень чистоты металлов.

Термическое разложение иодидов металлов применяют для очистки очень тугоплавких металлов, образующих летучие соединения с йодом, таких, как цирконий, титан, хром и др. Очищаемый металл помещают в тигель и добавляют йод. При нагревании происходит взаимодействие металла с йодом. При этом образуется летучий йодид металла (например, $TiJ_4\uparrow$), который, соприкасаясь с раскаленной сеткой из чистого титана, разлагается под действием высокой температуры, и очищенный титан оседает на ней:



В результате получается чистый металл, а йод улавливается и снова возвращается в процесс. Данный метод позволяет селективно выделять отдельные металлы из их смесей, получать металлы достаточно высокой степени чистоты.

Электрохимическое рафинирование основано на применении процессов электролиза с растворимым анодом, например, при очистке черновой меди от примесей. В электролитическую ванну наливают раствор сульфата меди $CuSO_4$ и устанавливают массивный анод из черновой меди, а катод из рафинированной меди в виде тонкой пластины. В ходе электролиза медь анода переходит в раствор, а затем восстанавливается на катоде:

раствор $CuSO_4$, анод – черновая медь, катод – рафинированная медь,

(+)А: $Cu^0 - 2e = Cu^{2+}$ (в раствор),

(-)К: $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$ (остается на катоде).

Электролиз ведут с малыми скоростями, чтобы обеспечить селективное осаждение меди на катоде, а примеси других металлов остались в растворе электролита. Электролиз ведут до тех пор, пока анод полностью растворится, а катод из тонкой пластины превратится в массивный брусок чистой рафинированной меди.

Зонная плавка позволяет получать металлы очень высокой степени чистоты. Слиток металла в виде стержня, помещенного в тигель, передвигают с малой скоростью (5–10 мм/ч) через электропечь. При этом расплав-

ляется очень небольшой участок слитка, находящийся в зоне нагрева в данный момент. По мере передвижения тигля расплавленная зона перемещается от одного конца слитка к другому. Процесс очистки основан на том, что растворимость примесей в жидкой фазе значительно выше, чем в твердой. При медленном перемещении слитка, а следовательно, зоны расплава вдоль слитка, примеси извлекаются расплавленной зоной и перемещаются в конец слитка. При многократном повторении описанного процесса получают металл высокой степени чистоты с примесями, собравшимися в одном конце слитка, который отрезают и подвергают дальнейшей очистке с целью более полного выделения из них чистого металла.

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум по темам s-металлы, p-металлы и d-металлы содержит примерный список лабораторных работ, краткое теоретическое введение, порядок проведения эксперимента, рекомендации для безопасного проведения работ, правила оформления отчета [9, 10]. В конце раздела приведены контрольные вопросы и задачи, даны примеры решения задач.

Отчёт по лабораторной работе включает название работы, цель работы, краткие теоретические сведения, перечень используемых реактивов и растворов, ход работы. В отчете даны уравнения протекающих реакций, выводы по работе. Лабораторный практикум считается выполненным, если студент отработал и защитил все лабораторные работы. Оформление титульного листа приведено в СТО 027-15, прил. 3).

Перед проведением лабораторной работы студент обязан ознакомиться с инструкцией по безопасному проведению работ в химической лаборатории (прил. Д).

s-металлы

Расположение металлов в периодической системе Д.И. Менделеева определяется структурой внешних электронных слоев и по существу предполагает отсутствие у них тенденции к присоединению электронов. Легкость потери одного единственного электрона на внешней оболочке обуславливает восстановительные свойства чистых металлов. Для элементов главной подгруппы I группы это целиком оправдывается. Причем восстановительная активность возрастает в подгруппе по мере роста числа электронных слоев и увеличением радиуса атомов. Название щелочные металлы в ряду от *Li* к *Cs* связано с тем, что их гидроксиды легко растворимы в воде и проявляют сильные щелочные свойства. Как уже было сказано ранее, во всех соединениях щелочные металлы проявляют степень окисления +I, а *Be*, *Mg* и щелочноземельные металлы +2.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Взаимодействие щелочных металлов с водой (групповой)

Проводить под тягой!

Налейте в фарфоровую чашку воды. Пинцетом достаньте кусочек металлического натрия из склянки, где он хранится под слоем керосина, и высушите его фильтровальной бумагой. Ножом отрежьте кусочек металла величиной со спичечную головку.

Обратите внимание на потускнение металлической поверхности свежего надреза. Пинцетом перенесите металл в чашку с водой.

По окончании реакции к полученному раствору прибавьте 1–2 капли фенолфталеина.

Не наклоняйтесь над чашкой, так как под конец реакции происходит разбрызгивание металлической окалины, которая может причинить сильные ожоги.

Проведите аналогичный опыт с калием. Какой металл энергичнее взаимодействует с водой? Почему? Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Свойства пероксида натрия

Взаимодействие с водой

В пробирку внесите шпатель пероксида натрия Na_2O_2 , добавьте 1–2 мл воды, затем несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции пероксида с водой.

Окислительные свойства

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора иодида калия, добавьте такое же количество разбавленной серной кислоты и насыпьте шпатель пероксида натрия. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

Восстановительные свойства

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора перманганата калия, добавьте шпатель пероксида натрия и перемешайте. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Получение малорастворимых соединений щелочных металлов

Получение малорастворимых солей лития

В три пробирки налейте по 1–2 мл насыщенных растворов карбоната натрия, фторида натрия и фосфата натрия. В каждую пробирку добавьте по 1–2 мл раствора хлорида лития. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

Получение малорастворимой соли калия

К 1–2 мл раствора соли калия добавьте столько же раствора гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Наблюдайте выделение осадка. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Горение магния на воздухе (групповой)

Возьмите пинцетом кусочек магниевой стружки и внесите в пламя спиртовки. После воспламенения сожгите его над фарфоровой чашкой.

К собранному в чашке оксиду магния прилейте несколько капель воды, хорошо перемешайте и добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Объясните появление окраски. С какими составными частями воздуха вступает во взаимодействие магний? Составьте уравнения реакций взаимодействия магния с кислородом, азотом и продуктов их взаимодействия с водой.

Опыт 5. Взаимодействие кальция и магния с водой

В три пробирки налейте по 3–4 мл воды и в каждую добавьте по несколько капель фенолфталеина. В одну пробирку пинцетом внесите кусочек кальция, в две другие – по кусочку магния. Наблюдайте за протеканием реакций. Одну из пробирок с магнием нагрейте, в другую пробирку с магнием добавьте раствора хлорида аммония. Напишите уравнения всех реакций, объяснив влияние нагревания и присутствия хлорида аммония на реакцию взаимодействия магния с водой. Сопоставьте активность металлов по отношению к воде.

Опыт 6. Получение малорастворимых солей магния и щелочноземельных металлов

Получение карбонатов

В четыре пробирки налейте по 2–3 мл растворов солей магния, кальция, стронция, бария и добавьте в каждую по 1–2 мл раствора Na_2CO_3 . Что наблюдается? Напишите уравнения реакций, учитывая, что магний осаждается в виде основного карбоната $(MgOH)_2CO_3$.

Получение сульфатов

В три пробирки налейте по 2–3 мл растворов солей кальция, стронция, бария и прилейте по 1–2 мл раствора Na_2SO_4 . Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Как изменяется растворимость сульфатов в ряду *Ca - Sr - Ba*?

Жёсткость воды

Жёсткость воды обуславливается присутствием в ней солей кальция и магния. Различают *временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную)* жёсткость. *Временную жёсткость* придают воде гидрокарбонаты,

постоянную – сульфаты и хлориды кальция и магния. Сумма временной и постоянной жёсткости составляет *общую* жёсткость воды.

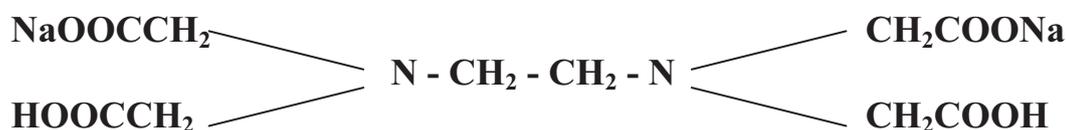
Жёсткая вода непригодна для употребления в промышленности и быту. С этим связана проблема устранения жёсткости воды. Временную жёсткость можно устранить кипячением воды. При этом гидрокарбонаты разлагаются, переходя в малорастворимые соединения. Постоянную жёсткость устраняют обработкой воды карбонатом или фосфатом натрия, образующими осадки с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . В настоящее время для устранения жёсткости воды широко используется ионный обмен, осуществляемый с помощью природных или синтетических ионитов.

Жёсткость воды выражается числом миллимолей эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды (ммоль/л). Один миллимоль эквивалентов жёсткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} .

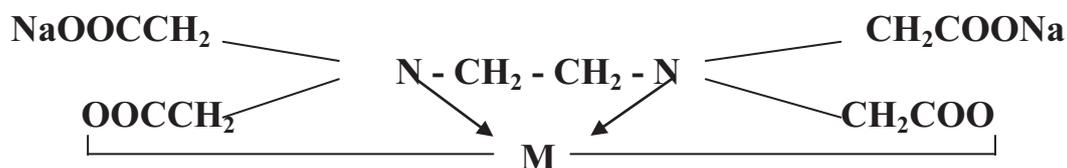
Для определения общей жёсткости воды используется метод комплексонометрии. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии аммиачного буферного раствора и индикатора раствором комплекса III (трилона Б) до перехода винно-красной окраски в синюю.

При анализе применяют индикатор хромоген чёрный ЕТ-00. В присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} этот индикатор окрашивается в красный цвет, при отсутствии - в синий.

Трилон Б – двузамещённая натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



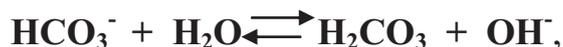
При титровании жёсткой воды раствором трилона Б образуется внутримолекулярное комплексное соединение:



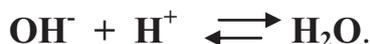
(M - Ca, Mg), т. е. связываются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Поэтому в конце титрования индикатор изменяет окраску и раствор становится синим.

Определение карбонатной жёсткости воды сводится к определению концентрации гидрокарбонат-ионов HCO_3^- и, тем самым, эквивалентной этим ионам концентрации ионов жёсткости Ca^{2+} и Mg^{2+} . Анализ проводят методом нейтрализации. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии метилоранжа раствором соляной кислоты до перехода жёлтой окраски индикатора в оранжевую.

Анион HCO_3^- в воде гидролизуется:



поэтому вода имеет щелочную реакцию среды и метилоранж в ней окрашен в жёлтый цвет. При титровании раствором HCl такой воды протекает реакция нейтрализации:



Ионы H^+ нейтрализуют количество ионов OH^- , эквивалентное концентрации ионов HCO_3^- .

Анализ воды на жёсткость предполагает обычно:

1. Определение общей жёсткости Ж_0 .
2. Определение карбонатной жёсткости $\text{Ж}_к$.
3. Вычисление некарбонатной жёсткости $\text{Ж}_{нк} = \text{Ж}_0 - \text{Ж}_к$.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение общей жёсткости воды

В коническую колбу вместимостью 300 мл отмерьте мерной колбой 100 мл анализируемой воды. Добавьте к исследуемой воде 5 мл аммиачного буферного раствора, 5-7 капель индикатора хромогена чёрного и медленно титруйте раствором трилона Б, постоянно перемешивая, до перехода винно-красной окраски в синюю.

Повторите титрование ещё раз. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1$ мл), то по полученным результатам рассчитайте общую жёсткость. В противном случае необходимо оттитровать пробу воды ещё раз. *Общую жёсткость* воды вычислите по формуле

$$\text{Ж}_0 = (C \cdot V_1 \cdot 1000) / V_2,$$

где C – молярная концентрация эквивалентов трилона Б; V_1 – объём раствора трилона Б, пошедшего на титрование; V_2 – объём анализируемой воды.

Опыт 2. Определение карбонатной и некарбонатной жёсткости воды

В коническую колбу вместимостью 300 мл отмерьте мерной колбой 100 мл воды, добавьте к ней несколько капель метилоранжа. Подготовленную пробу оттитруйте раствором соляной кислоты до перехода жёлтой окраски индикатора в оранжевую. Чтобы точнее уловить момента изменения окраски, полезно поставить рядом другую колбу, содержащую 100 мл испытуемой воды с 2-3 каплями метилоранжа. Повторите титрование ещё раз. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1$ мл), то по полу-

ченными результатами рассчитайте карбонатную жесткость. В противном случае необходимо оттитровать пробу воды еще раз.

Карбонатную жесткость воды вычислите по формуле

$$Ж_{\text{к}} = (C \cdot V_1 \cdot 1000) / V_2,$$

где C – молярная концентрация эквивалентов HCl ; V_1 – объем раствора HCl , пошедшего на титрование; V_2 – объем анализируемой воды.

Некарбонатную жесткость воды найдите по разности:

$$Ж_{\text{нк}} = Ж_0 - Ж_{\text{к}}.$$

p-металлы

Алюминий

Алюминий – элемент главной подгруппы III группы, является одним из самых распространенных в земной коре металлам. На внешнем энергетическом уровне у атомов алюминия находится три электрона ($3s^2p^1$), поэтому в большинстве соединений он проявляет степень окисления +3.

Алюминий – серебристо-белый мягкий металл, обладающий высокой тепло- и электропроводностью. Алюминий покрыт очень прочной тончайшей оксидной пленкой, которая и обуславливает его высокую коррозионную стойкость:



При нормальных условиях алюминий легко реагирует с галогенами, а при нагревании с большинством неметаллов и многими металлами.

Стандартный электродный потенциал алюминия равен – 1,662В. Несмотря на столь большое отрицательное его значение, алюминий, вследствие образования на его поверхности защитной оксидной пленки, не вытесняет водород из воды. Однако амальгамированный алюминий, на котором не образуется плотного слоя оксида, энергично взаимодействует с водой с вытеснением водорода.

Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют алюминий, особенно при нагревании. В концентрированных азотной и серной кислотах, а также в сильно разбавленной азотной кислоте алюминий устойчив, так как эти кислоты пассивируют алюминий, упрочняя защитную оксидную пленку на его поверхности.

При действии на алюминий водных растворов щелочей слой оксида растворяется:



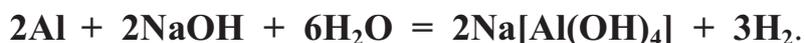
Алюминий, лишенный защитной пленки, взаимодействует с водой:



Получающийся гидроксид алюминия реагирует с избытком щелочи, образуя гидроксоалюминат:



Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ получается действием щелочи на раствор соли и, как амфотерный гидроксид, легко растворяется в избытке щелочи и кислот.

Соли алюминия, образованные сильными кислотами, вследствие гидролиза имеют в растворах кислую реакцию. Некоторые соли слабых кислот, например, сульфид Al_2S_3 и карбонат $\text{Al}_2(\text{CO})_3$ в водных растворах подвергаются полному гидролизу.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Взаимодействие алюминия с кислородом и водой

Две алюминиевые проволоки зачистите наждачной бумагой. В пробирку налейте 2–3 мл концентрированного раствора NaOH , нагрейте его и опустите туда алюминиевые проволоки на 2–3 секунды. Затем сполосните их водой и опустите в раствор соли ртути, налитой в пробирку. Снова сполосните проволоки и обсушите фильтровальной бумагой.

Одну из проволок опустите в воду, а другую оставьте на воздухе. Отметьте протекающие изменения с проволоками.

Составьте уравнения реакций взаимодействия алюминия с водой и воздухом.

Опыт 2. Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами

В три пробирки налейте по 1–2 мл разбавленных HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и внесите немножко стружек алюминия.

Что наблюдается? Слегка нагрейте. Определите отношение алюминия к растворам кислот. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами

В три пробирки поместите немного стружек алюминия. В первую пробирку прибавьте 1–2 мл концентрированной H_2SO_4 , а во вторую – HCl , в третью – HNO_3 .

Протекают ли реакции при комнатной температуре? Нагрейте растворы. Что происходит? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Вытеснение алюминием меди из её солей

В две пробирки поместите по грануле алюминия и добавьте в одну из них 1–2 мл раствора $CuSO_4$, а в другую – $CuCl_2$. Отметьте отсутствие реакции в первой пробирке и выделение меди во второй.

Происходящее объясняется тем, что ион Cl^- разрушающе действует на Al_2O_3 и Al .

Опыт 5. Получение и свойства гидроксида алюминия

В две пробирки налейте по 1–2 мл раствора соли алюминия и в каждую пробирку добавьте по каплям раствор щёлочи до образования осадка. В первой пробирке на осадок подействуйте разбавленной HCl , во второй – раствором $NaOH$.

Что наблюдается? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций получения $Al(OH)_3$. Дайте схему равновесия диссоциации $Al(OH)_3$. Как смещается равновесие диссоциации гидроксида алюминия при добавлении кислоты? Щёлочи?

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия $Al(OH)_3$ с кислотой и щёлочью.

Опыт 6. Гидролиз солей алюминия, образованных сильными кислотами

В пробирку налейте 2–3 мл воды, добавьте несколько капель лакмуса и насыпьте 1–2 шпателя сульфата алюминия.

Как изменяется окраска лакмуса? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза.

Опыт 7. Гидролиз солей алюминия, образованных слабыми кислотами

Гидролиз карбоната алюминия

К 1–2 мл раствора сульфата алюминия прилейте такой же объём Na_2CO_3 . Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

Гидролиз ацетата алюминия

К 1–2 мл раствора соли алюминия добавьте примерно столько же концентрированного раствора CH_3COONa . Содержимое пробирки нагрейте. Какое вещество выпадает в осадок? Напишите уравнение реакции.

Опыт 8. Гидролиз алюмината натрия

В пробирку налейте 1–2 мл раствора соли алюминия и добавьте по каплям раствор $NaOH$ до растворения первоначально образующегося гидроксида алюминия. В приготовленный раствор алюмината прилейте насы-

щенный раствор NH_4Cl . Гидролиз протекает до образования $Al(OH)_3$. Напишите уравнения реакций.

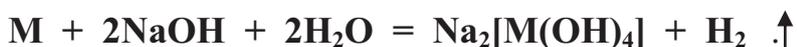
Олово, свинец

Олово и свинец расположены в главной подгруппе IV группы и относятся к p-металлам. Их атомы на внешнем энергетическом уровне имеют по 4 электрона (ns^2p^2). Поэтому характерные степени окисления олова и свинца +2, +4.

При нагревании олово и свинец взаимодействуют с большинством неметаллов. В ряду напряжений олово и свинец расположены непосредственно перед водородом. В разбавленных HCl и H_2SO_4 олово растворяется очень медленно с образованием Sn^{2+} и выделением водорода, а свинец в этих кислотах почти не растворяется, так как покрывается нерастворимыми продуктами окисления $PbCl_2$ и $PbSO_4$. В концентрированной HCl эти металлы растворяются с образованием хлорокомплексов:



Концентрированная H_2SO_4 окисляет олово в $Sn(SO_4)_2$, а свинец в $Pb(HSO_4)_2$; H_2SO_4 при этом восстанавливается в SO_2 . Разбавленной HNO_3 олово и свинец окисляются в нитраты $M(NO_3)_2$, восстанавливая HNO_3 в NO . Концентрированная HNO_3 переводит олово в оловянную кислоту H_2SnO_3 , а свинец – в соль $Pb(NO_3)_2$, HNO_3 восстанавливается до NO_2 . При нагревании оба металла растворяются в водных растворах щелочей:



Олово и свинец образуют нерастворимые в воде оксиды: SnO , PbO и SnO_2 , PbO_2 . Этим оксидам соответствуют гидроксиды, обладающие амфотерными свойствами.

В гидроксидах олова(II) и свинца(II) преобладают основные свойства, а в гидроксидах олова(IV) и свинца(IV) – кислотные.

Гидроксиды H_2SnO_2 и H_2PbO_2 называются оловянистой и свинцовистой кислотами, а их соли – станнитами и плюмбитами.

Гидроксиды H_2SnO_3 (H_4SnO_4) и H_2PbO_3 (H_4PbO_4) называются оловянной и свинцовой кислотами, а их соли – станнатами и плюмбатами.

Для свинца характерно образование смешанных оксидов: Pb_2O_3 – оранжевого цвета и Pb_3O_4 – (сурик) ярко-красного цвета. Оба оксида содержат в своём составе атомы свинца разной степени окисления (PbO , Pb_2O_3 , Pb_2PbO_4).

Для олова наиболее устойчивыми являются соединения со степенью окисления +4. Поэтому соединения $Sn(II)$ являются восстановителями.

Для свинца, наоборот, наиболее типичны соединения со степенью окисления +2. Вследствие этого соединения $Pb(IV)$ проявляют себя как окислители.

Большинство солей олова хорошо растворимо в воде. Соли свинца, за исключением $Pb(NO_3)_2$ и $Pb(CH_3COO)_2$, мало растворимы в воде.

Из нерастворимых солей наиболее характерны PbI_2 – золотистого цвета, $PbSO_4$ – белого цвета, $PbCrO_4$ – жёлтого цвета.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Действие разбавленных кислот на олово и свинец

Проводить под тягой!

В три пробирки налейте по 1–2 мл разбавленных HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и внесите по грануле олова. Что наблюдается? Нагрейте содержимое пробирок.

Аналогичный опыт проведите со свинцом. Определите отношение олова и свинца к растворам кислот. Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Действие концентрированных кислот на олово и свинец

Проводить под тягой!

В три пробирки налейте по 1–2 мл концентрированных HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и поместите в каждую по грануле олова.

Протекают ли реакции при комнатной температуре? Нагрейте растворы. Что происходит?

Проделайте такой же опыт со свинцом. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксидов олова (II) и свинца (II)

В одну пробирку налейте 2–3 мл раствора соли олова, в другую – такое же количество соли свинца. В обе пробирки по каплям добавляйте щёлочи до образования осадка.

Для испытания образовавшихся осадков содержимое каждой из пробирок разделите на две части. К одной из них добавьте разбавленной HNO_3 , к другой – концентрированной щёлочи. Размешайте растворы до растворения осадков.

Напишите уравнения происходящих реакций и сделайте выводы о свойствах гидроксидов олова (II) и свинца (II).

Опыт 4. Получение малорастворимых соединений свинца

В три пробирки налейте по 1–2 мл раствора соли свинца и прибавьте в одну пробирку 1–2 мл K_2CrO_4 , в другую – столько же Na_2CO_3 , а в третью – KI . Отметьте цвета осадков. Составьте уравнения реакций. Раствор с осадком PbI_2 разделите на две пробирки, дайте отстояться осадку и слейте раствор. К одной из них прибавьте избыток KI . Осадок растворяется. Почему?

Напишите уравнения реакций. К осадку в другой пробирке прилейте 4–5 мл разбавленной уксусной кислоты и нагрейте до кипения. Медленно охладите.

Наблюдайте выпадение золотисто-жёлтых кристаллов PbI_2 .

Опыт 5. Восстановительные свойства соединений олова (II)

Восстановление перманганата калия

В пробирку налейте 3–4 мл раствора $KMnO_4$, добавьте 1–2 мл разбавленной HCl и прилейте раствор $SnCl_2$ до обесцвечивания раствора. Составьте уравнение реакции.

Восстановление бихромата калия

В пробирку налейте 4–5 мл раствора $K_2Cr_2O_7$, добавьте 2–3 мл разбавленной HCl и прилейте по каплям раствор $SnCl_2$ до появления зелёной окраски. Напишите уравнение реакции.

Опыт 6. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

В пробирку налейте 3–4 мл раствора HNO_3 , добавьте шпатель PbO_2 и 1 мл раствора $MnSO_4$. Содержимое осторожно прокипятите, дайте отстояться и отметьте окраску раствора. Напишите уравнение реакции.

Сурьма, висмут

Сурьма и висмут расположены в главной подгруппе V группы и относятся к p-металлам. Их атомы на внешнем уровне имеют по 5 электронов (ns^2p^3). Поэтому для них характерны степени окисления +3, +5.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Взаимодействие сурьмы с хлором (групповой)

Проводить под тягой!

В сухой цилиндр всыпьте 2–3 шпателя кристаллического $KMnO_4$, прилейте пипеткой около 1 мл концентрированной соляной кислоты. Когда начнётся выделение хлора, внесите в цилиндр постепенно шпатель порошкообразной сурьмы. Что наблюдается?

Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

Опыт 2. Взаимодействие сурьмы с азотной кислотой

Проводить под тягой!

Всыпьте в пробирку немного порошка сурьмы и добавьте 1–2 мл концентрированной азотной кислоты. Слегка подогрейте до превращения

всего металла в белый осадок сурьмяной кислоты. Слейте с осадка жидкость, добавьте концентрированный раствор **КОН**. Что наблюдается?

Напишите уравнения происходящих реакций.

Опыт 3. Действие кислот на висмут

Проводить под тягой!

В две пробирки поместите по кусочку висмута. В одну пробирку добавьте 1–2 мл концентрированной серной кислоты, в другую – столько же концентрированной азотной кислоты.

Как относится висмут к взятым кислотам?

Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Вытеснение висмута из его соли

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора $Bi(NO_3)_3$ и поместите туда кусочки цинка. Что наблюдается?

Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Получение и свойства гидроксида висмута (III)

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора нитрата висмута, добавьте раствор **NaOH** до появления белого осадка гидроксида висмута. Полученный осадок разделите на две части. К одной части добавьте избыток раствора **NaOH**, к другой – раствор соляной кислоты.

Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций. Каков характер гидроксида висмута?

Опыт 6. Окислительные свойства соединений висмута (V)

В пробирку налейте около 1 мл раствора HNO_3 (1:1), добавьте столько же раствора $MnSO_4$, всыпьте шпатель висмутата натрия $NaBiO_3$. Наблюдайте появление красно-фиолетовой окраски, характерной для перманганат-иона MnO_4^- .

Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Гидролиз соли висмута (III)

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора нитрата висмута и добавьте воды. Наблюдайте образование осадка оксосоли висмута.

Отметьте цвет осадка. Напишите уравнение реакции.

***d* -металлы**

Металлы подгруппы меди

Медь, серебро, золото расположены в побочной подгруппе I группы и имеют электронную структура атомов $(n-1)d^{10}ns^1$. Наличие одного не-

спаренного электрона на внешнем уровне обуславливает одновалентное состояние рассматриваемых металлов в их соединениях. Однако элементы подгруппы меди проявляют в соединениях степень окисления не только +1, но и +2 и +3. Наиболее характерные степени окисления: для меди +2, для серебра +1, для золота +3. Медь, а особенно, серебро и золото – мало-активные металлы. С водородом, азотом, углеродом они не соединяются даже при высокой температуре. С кислородом непосредственно соединяется только медь. Легче всего медь и её аналоги реагируют с галогенами. В ряду напряжений эти металлы стоят после водорода, поэтому не вытесняют его из разбавленных кислот. Медь и серебро растворимы в концентрированной H_2SO_4 при нагревании, а также в азотной кислоте любой концентрации. Золото достаточно легко растворяется в смеси кислот. Для серебра очень характерны галлиды, из которых AgF хорошо растворим, остальные мало растворимы в воде. Большая часть соединений Cu , Ag и Au проявляют окислительные свойства.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Отношение меди к кислотам

Проводить под тягой!

Налейте в три пробирки по 1–2 мл разбавленных растворов кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . В каждую пробирку поместите по кусочку меди. Пробирки, в которых реакция не началась, слегка нагрейте.

Аналогичный опыт проделайте с концентрированными кислотами. Со всеми ли кислотами реагирует медь? Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Получение оксида и гидроксида меди (I)

К 1–2 мл раствора $CuSO_4$ добавьте по каплям раствор щёлочи до образования осадка гидроксида меди (II). Затем внесите ещё 1–2 мл раствора щёлочи и столько же раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Смесь хорошо перемешайте стеклянной палочкой и осторожно нагрейте.

Наблюдайте появление жёлтой окраски вследствие образования гидроксида меди (I). При дальнейшем нагревании он постепенно переходит в оксид меди (I) красного цвета. Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида меди (II)

В четыре пробирки налейте по 1–2 мл раствора соли меди (II) и во все добавьте раствор щёлочи до выпадения осадка. Затем добавьте до растворения осадков в первую – раствор HCl , во вторую – раствор аммиака, в третью – концентрированной щёлочи. Содержимое четвёртой пробирки нагрейте до кипения и отметьте изменение окраски.

Напишите уравнения всех происходящих реакций. Сделайте вывод о свойствах гидроксида меди (II).

Опыт 4. Окислительные свойства соли меди (II)

Налейте в пробирку 3–4 мл раствора $CuSO_4$ и прибавьте такой же объём раствора KI . Наблюдайте образование белого осадка CuI .

Напишите уравнение реакции. Дайте осадку отстояться и испытайте раствор иодкрахмальной бумажкой. Объясните изменение её окраски.

Опыт 5. Получение оксида серебра

В пробирку налейте 3–4 капли раствора $AgNO_3$ и добавьте 1–2 капли раствора щёлочи. Отметьте цвет образующегося осадка. Составьте уравнение реакции.

Опыт 6. Получение малорастворимых солей серебра

В три пробирки порознь налейте по 1–2 мл растворов хлорида натрия, бромида натрия, иодида калия и в каждую добавьте по каплям $AgNO_3$ до образования осадков. Отметьте цвет осадков и составьте уравнения реакций их получения.

Металлы подгруппы цинка

Цинк, кадмий и ртуть образуют побочную подгруппу II группы с электронной структурой атомов $(n-1)d^{10}ns^2$. Цинк и кадмий обычно проявляют в соединениях степень окисления +2, ртуть +1 и +2.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Взаимодействие цинка с растворами кислот

В одну пробирку налейте 1–2 мл раствора HCl , в другую – такое же количество разбавленной H_2SO_4 . В обе пробирки внесите по грануле цинка. Напишите уравнение реакций.

Опыт 2. Действие щёлочи на цинк

Налейте в пробирку 1–2 мл концентрированной щёлочи и опустите туда гранулу цинка. Нагрейте содержимое пробирки. Отметьте наблюдаемые явления. Составьте уравнение реакции.

Опыт 3. Действие щёлочи на растворы солей металлов подгруппы цинка

Налейте в четыре пробирки по 1–2 мл растворов солей цинка, кадмия, ртути (I) и ртути (II). В каждую пробирку по каплям прибавьте раствор щёлочи до выпадения осадков. Отметьте их цвет. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

Прилейте во все пробирки избыток раствора щёлочи. Какой из осадков растворяется? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

Опыт 4. Окислительные свойства солей ртути

В пробирку налейте 1–2 мл раствора нитрата ртути (II) и прибавьте по каплям раствор SnCl_2 до образования белого осадка хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 . К осадку добавьте избыток раствора SnCl_2 . Наблюдайте постепенное образование серого осадка металлической ртути. Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. Гидролиз солей цинка и кадмия в присутствии карбоната натрия

В одну пробирку налить 1–2 мл раствора соли цинка, в другую – столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавьте раствор Na_2CO_3 до образования осадков основных солей. Одновременно наблюдайте выделение пузырьков газа. Напишите уравнения реакций.

Опыт 6. Комплексные соединения цинка и кадмия

Налейте в одну пробирку 1–2 мл раствора соли цинка, в другую 1–2 мл раствора соли кадмия.

В обе пробирки добавьте по каплям раствор NH_4OH до образования осадка, а затем до полного его растворения.

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций образования гидроксидов и аммиакатов цинка и кадмия.

Хром

Хром является d-металлом побочной подгруппы VI группы. На внешнем энергетическом уровне атома хрома содержится один электрон ($3d^5 4s^1$), однако в соединениях типичные степени окисления хрома +3, +6.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение оксида хрома (III) (групповой)

В фарфоровую чашку насыпьте горкой небольшое количество дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и поставьте её на расстеленный лист бумаги. Раскалите конец железной проволоки на спиртовке и погрузите её в дихромат аммония. Наблюдайте бурное разложение соли. Напишите уравнение реакции. Отметьте цвет исходного вещества и продукта реакции. Проверьте растворимость последнего в воде.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида хрома (III)

В две пробирки налейте по 1–2 мл раствора соли хрома (III) и добавьте в каждую по каплям раствор щёлочи до появления серо-зелёного

осадка. Для определения свойств $\text{Cr}(\text{OH})_3$ добавьте в первую пробирку раствор HCl , а во вторую концентрированный раствор щёлочи до полного растворения осадков (пробирку с образовавшимся хромитом сохраните для опыта 3). Напишите уравнения всех происходящих реакций. Отметьте цвета образующихся растворов. Сделайте выводы о свойствах гидроксида хрома (III).

Опыт 3. Восстановительные свойства соединений хрома (III)

В пробирку с хромитом натрия или калия, полученным в опыте 2, добавьте пероксид водорода H_2O_2 до изменения окраски. Составьте уравнение реакции.

Опыт 4. Изменение окраски соли хрома (III) при нагревании

Налейте в пробирку 2–3 мл раствора соли хрома (III). Отметьте цвет раствора. Нагрейте раствор и обратите внимание на изменение его окраски. Дайте объяснение.

Опыт 5. Взаимные переходы хромата и дихромата

Налейте в одну пробирку 2–3 мл раствора хромата калия, а в другую – столько же дихромата калия. Заметьте окраску в обеих пробирках. В первую пробирку добавьте 1–2 мл раствора H_2SO_4 , во вторую 1–2 мл раствора щёлочи. Наблюдайте изменения окраски. Почему изменяется окраска растворов? Напишите уравнения реакций.

Опыт 6. Окислительные свойства соединений хрома (VI)

В две пробирки налейте по 1–2 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и подкислите растворы 1 мл разбавленной H_2SO_4 . Затем в одну пробирку прилейте немного свежеприготовленного раствора сульфита натрия, во вторую – раствора нитрита калия. Как изменится окраска растворов? Составьте уравнения реакций.

Опыт 7. Получение малорастворимых хроматов

В четыре пробирки налейте по 1 мл раствора K_2CrO_4 , а затем по каплям добавьте растворы: в первую – соли бария, во вторую – соли свинца, в третью – соли кадмия, в четвёртую – нитрата серебра. Отметьте окраску выпавших осадков. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

Марганец

Марганец является **d**-металлом побочной подгруппы VII группы и имеет электронную структуру его атома $3d^5 4s^2$. Поэтому обычные степени окисления марганца +2, +4, +7, менее свойственные +3, +6.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида марганца (II)

В две пробирки налейте по 1–2 мл раствора соли марганца (II) и в каждую добавьте по каплям раствор щёлочи до образования осадка. Отметьте его цвет. В одну из пробирок прилейте раствор кислоты, другую оставьте на воздухе и наблюдайте изменение цвета осадка. Осадок сохраните для опыта 3. Составьте уравнения всех происходящих реакций.

Опыт 2. Восстановительные свойства соединений марганца (II)

В пробирку налейте 2–3 мл раствора азотной кислоты (1:1) и 2–3 капли раствора $MnSO_4$, перемешайте и на кончике шпателя добавьте висмутата натрия. По изменению окраски раствора определите образовавшееся соединение. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Окислительные свойства соединений марганца (IV)

Приготовьте 2–3 мл раствора сульфата железа (II), подкислите его 1–2 мл разбавленной H_2SO_4 и добавьте к осадку, полученному в опыте 1. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

Опыт 4. Разложение перманганата калия

В сухую пробирку поместите шпатель перманганата калия и нагрейте на пламени спиртовки. К отверстию пробирки поднесите тлеющую лучинку. Что наблюдается? Какой газ выделяется при разложении $KMnO_4$? Нагревание продолжите до прекращения выделения газа. Пробирку охладите, и влейте в неё 2–3 мл воды. По окраске образовавшегося раствора и осадка определите соединения. Составьте уравнение реакции.

Опыт 5. Окислительные свойства соединений марганца (VII)

Окисление пероксида водорода

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора $KMnO_4$, 0,5–1 мл раствора H_2SO_4 и 2–3 мл раствора пероксида водорода. Отметьте обесцвечивание раствора и выделение газа. Составьте уравнение реакции.

Окисление сульфата марганца (II)

К 1–2 мл раствора сульфата марганца по каплям прилейте раствор перманганата калия до выделения бурого осадка MnO_2 . При помощи универсальной индикаторной бумаги убедитесь, что реакция раствора стала кислой. Составьте уравнение реакции.

Опыт 6. Влияние среды на характер восстановления перманганата калия

В три пробирки налейте по 2–3 мл раствора перманганата калия и добавьте: в первую – 1–2 мл раствора H_2SO_4 , во вторую – столько же воды, а в третью 1–2 мл концентрированной щёлочи. Во все три пробирки добавляйте по каплям раствор нитрита калия KNO_2 до исчезновения фиолетового окрашивания. По окраскам полученных растворов и осадков определите соединения марганца. Напишите уравнения реакций.

Железо, кобальт, никель

Железо, кобальт, никель составляют первую триаду элементов VIII группы побочной подгруппы (семейство железа), расположены в 4 периоде, относятся к **d**-элементам.

Электронное строение $3d^n 4s^2$ ($n = 6, 7, 8$). Степени окисления +2, +3 и +6 (для *Fe*).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Действие кислот на железо

Проводить под тягой!

В три пробирки налейте по 1–2 мл разбавленных растворов соляной, серной и азотной кислот. В каждую пробирку внесите по шпателю порошкообразного железа. Наблюдайте растворение железа. Затем в каждую пробирку добавьте по несколько капель раствора $KCNS$, который образует с ионами Fe^{3+} соль $Fe(CNS)_3$, окрашенную в красный цвет. В каких пробирках образовались ионы Fe^{3+} ?

В тех кислотах, где не произошло окрашивание раствора в красный цвет, при растворении железа образуется Fe^{2+} .

Сделайте то же самое, взяв вместо разбавленных кислот концентрированные. Наблюдайте, как взаимодействует железо при комнатной температуре и при нагревании. Напишите уравнения реакций взаимодействия железа с кислотами.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида железа (II)

Налейте в пробирку 1–2 мл свежеприготовленного раствора $FeSO_4$ и прилейте такой же объем щелочи. Наблюдайте выделение осадка. Через несколько минут наблюдается побурение осадка. Почему? Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида кобальта (II)

Налейте в две пробирки по 1–2 мл раствора $CoCl_2$, добавьте 1–2 мл раствора щелочи. Наблюдайте осаждение синей формы $Co(OH)_2$. Нагрейте

содержимое одной пробирки. Образуется $Co(OH)_2$ розового цвета. При стоянии на воздухе $Co(OH)_2$ окисляется до $Co(OH)_3$. Быстро ли происходит эта реакция? Составьте уравнения реакций.

В другую пробирку с $Co(OH)_2$ прилейте несколько капель раствора пероксида водорода. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Получение и свойства гидроксида никеля (II)

В пробирку налейте 1–2 мл раствора $NiCl_2$, добавьте столько же раствора щелочи. Наблюдайте образование осадка, отметьте его цвет. Напишите уравнение реакции. Затем прилейте несколько капель пероксида водорода. Изменяется ли цвет осадка?

Сделайте вывод о характере изменения восстановительной активности в ряду: $Fe(OH)_2 - Co(OH)_2 - Ni(OH)_2$.

Опыт 5. Восстановительные свойства иона Fe^{2+}

Налейте в пробирку 1–2 мл свежеприготовленного раствора $FeSO_4$, добавьте 1–2 мл разбавленной серной кислоты и прилейте раствор перманганата $KMnO_4$. Почему происходит обесцвечивание? Составьте уравнение реакции.

Опыт 6. Окислительные свойства иона Fe^{3+}

К 1–2 мл раствора иодида калия прилейте 1–2 мл хлорида железа (III) до появления коричневой окраски раствора. Раствор разбавьте до бледно-желтого цвета и опустите в него полоску иодкрахмальной бумаги. Что наблюдается? Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции взаимодействия иодида калия с хлоридом железа (III).

Опыт 7. Получение комплексных соединений кобальта

К 1–2 мл раствора соли кобальта (II) прилейте такой же объем концентрированного раствора $KCNS$. Образуется комплексная соль $K_2[Co(CNS)_4]$, раствор которой имеет синюю окраску. Составьте уравнение реакции.

Опыт 8. Получение комплексных соединений никеля

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора соли никеля (II), прилейте раствор гидроксида аммония до образования осадка основной соли. К полученному осадку прилейте избыток NH_4OH до растворения осадка. Наблюдайте образование сине-фиолетового раствора аммиаката никеля. Составьте уравнения реакций.

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Каковы особенности электронного строения атомов металлических элементов? Чем объясняется относительно слабая связь валентных электронов атомов металлов с ядром?

2. Какие элементы относятся к металлам в периодической системе элементов? Как изменяются их свойства по периоду, по группе?

3. Чем обусловлены характерные физические свойства металлов? От чего они зависят?

4. Что представляет собой металлическая связь? За счет чего она осуществляется?

5. Какие металлы нельзя хранить на воздухе? Почему? Напишите уравнения реакций этих металлов с кислородом. Как называются получающиеся соединения?

6. Какие металлы устойчивы к окислению кислородом воздуха? Почему?

7. Каков кислотно-основной характер оксидов металлов? Как он меняется в периоде с увеличением порядкового номера элемента?

8. Как зависит характер оксидов металлов от степени окисления элемента, образующего эти оксиды?

9. Назовите способы получения металлов из руд.

10. Какие вещества применяются в качестве восстановителей металлов в пирометаллургическом методе?

11. Как влияет степень чистоты металла на его физические свойства?

12. Назовите методы получения чистых металлов, их особенности.

13. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

14. Напишите уравнения реакций с водой следующих соединений натрия: Na_2O_2 , Na_2S , NaH , Na_3N .

15. Как можно получить гидрид и нитрид кальция? Напишите уравнения реакций этих соединений с водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

16. Гидроксид какого из s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой; б) со щелочью.

17. При пропускании диоксида углерода через известковую воду (раствор $Ca(OH)_2$) образуется осадок, который при дальнейшем пропускании CO_2 растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

18. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) бериллия с раствором щелочи; б) магния с концентрированной серной кислотой, имея в виду максимальное восстановление последней.

19. При сплавлении оксид бериллия взаимодействует с диоксидом кремния и с оксидом натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций. О каких свойствах BeO свидетельствуют эти реакции?

20. Какие соединения магния и кальция применяются в качестве вяжущих строительных материалов? Чем обусловлены их вяжущие свойства?

21. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

10. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида натрия:

а) хлором; б) оксидом серы SO_3 ; в) сероводородом.

22. Чем можно объяснить большую восстановительную способность щелочных металлов? При сплавлении гидроксида натрия с металлическим натрием последний восстанавливает водород щелочи в гидрид-ион. Составьте электронные и молекулярные уравнения этой реакции.

23. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлотермии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с V_2O_5 ; б) с $CaSO_4$. В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

24. Какие соединения называют негашеной и гашеной известью? Составьте уравнения реакций их получения. Какое соединение образуется при прокаливании негашеной извести с углем? Что является окислителем и восстановителем в последней реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения.

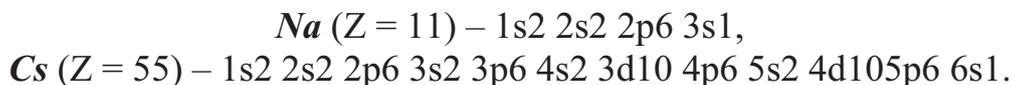
25. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций:

а) кальция с водой; б) магнезия с азотной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Чем обусловлена высокая химическая активность щелочных металлов? Составьте электронные схемы строения атомов натрия и цезия. У какого из этих элементов ярче выражены металлические свойства и почему?

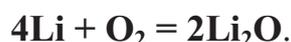
Решение. Имея во внешнем энергетическом слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра (за исключением лития), атомы щелочных металлов довольно легко отдают этот электрон, т. е. характеризуются низкой энергией ионизации, что и является причиной их высокой активности. Энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию за счет увеличения числа электронных слоев в структуре атома и уменьшения притяжения внешнего валентного электрона к ядру. Химическая активность при этом возрастает. Составим электронные формулы атомов натрия и цезия:



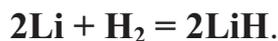
Способность атома элемента отдавать электроны характеризует его металлические свойства, восстановительную активность, и чем легче атомы теряют электроны, тем ярче выражены эти свойства. Следовательно, цезий – элемент с самыми сильными металлическими свойствами не только среди щелочных металлов, но и среди элементов периодической системы.

Пример 2. Рассмотрите восстановительную способность щелочных металлов на примере взаимодействия лития с кислородом, водородом, хлором, серой, азотом, углеродом и водой.

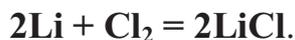
Решение. Литий и его аналоги являются сильными восстановителями в окислительно-восстановительных реакциях и проявляют постоянную степень окисления, равную (+ 1). При сгорании лития в избытке кислорода образуется оксид лития, остальные щелочные металлы образуют пероксиды Me_2O_2 :



При нагревании в атмосфере водорода литий и его аналоги образуют гидриды, имеющие характер типичных солей, в которых отрицательным ионом является ион водорода:



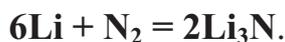
При взаимодействии с хлором образуются хлориды металлов:



Щелочные металлы при повышенной температуре энергично реагируют с серой, образуя сульфид и дисульфид Li_2S_2 :



С азотом непосредственно взаимодействует только литий, образуя нитрид Li_3N , реакция идет при повышенной температуре:



Литий также единственный щелочной металл, который непосредственно взаимодействует с углеродом, образуя карбид лития. Эта реакция идет при нагревании:



Литий разлагает воду без плавления по реакции

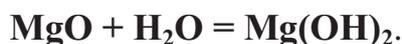
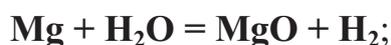


Пример 3. Как взаимодействуют с водой элементы главной подгруппы второй группы? Почему бериллий нерастворим в воде, магний плохо растворим, а кальций, стронций и барий хорошо растворимы?

Решение. Необходимым условием реакции металла с водой является удаление с его поверхности оксидной пленки с образованием растворимого гидроксида.

Теоретически бериллий должен раствориться в воде (значение электродного потенциала данной реакции – 1,85 В), но защитная пленка оксида бериллия препятствует взаимодействию бериллия с водой, т. к. **BeO** не взаимодействует с водой ни при каких условиях.

Защитные свойства оксидной пленки магния и других щелочноземельных металлов значительно слабее. С холодной водой магний взаимодействует очень медленно. Так как образующийся гидроксид магния плохо растворим в воде, при нагревании реакция ускоряется за счет увеличения растворимости гидроксида. Реакция идет в две стадии с образованием вначале оксида, который затем при гидратации дает гидроксид магния:



Щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород и образуя растворимые гидроксиды:

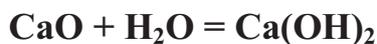


Пример 4. Как получают негашеную и гашеную известь, известковую воду и известковый раствор? Что происходит на воздухе с известковой водой?

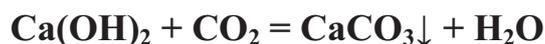
Решение. В технике оксид кальция называют негашеной известью и получают ее при обжиге карбоната кальция в шахтной печи по реакции



Гашеная известь **Ca(OH)₂** образуется при взаимодействии оксида кальция с водой (процесс гашения):



Насыщенный раствор гидроксида кальция называется известковой водой и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро становится мутной вследствие поглощения ею углекислого газа и образования нерастворимого карбоната кальция:



Гашеную известь широко используют в строительном деле. Смесь ее с песком и водой называется известковым раствором и служит для скрепления кирпичей при кладке стен.

Пример 5. Дайте общую характеристику р-элементов, основываясь на их положении в таблице Д. И. Менделеева (прил. А).

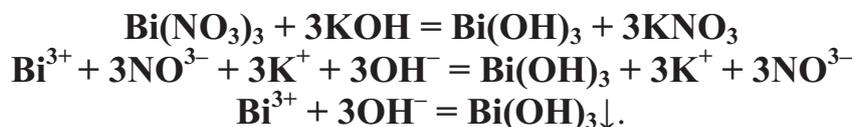
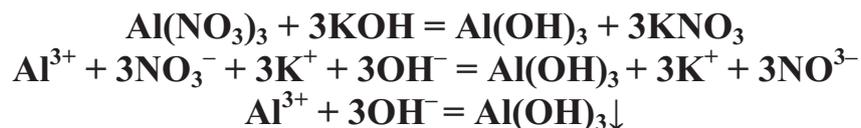
Решение. На внешнем энергетическом уровне у р-элементов находится по 2 s-электрона и от 1 до 6 р-электронов. Количество р-электронов возрастает по периодам слева направо. С увеличением порядкового номера (заряда ядра атомов) уменьшается радиус и металлические (основные) свойства, нарастают неметаллические (кислотные). По группам сверху вниз у р-элементов увеличивается радиус атомов за счет увеличения числа энергетических уровней, постепенное ослабление неметаллических и нарастание металлических свойств. Условная граница между элементами с ярко выраженными металлическими и неметаллическими свойствами находится на диагонали, проведенной из верхнего левого угла в нижний правый угол таблицы Д.И. Менделеева.

Металлические р-элементы обладают способностью к отдаче валентных электронов и проявляют положительные степени окисления, являясь восстановителями во многих химических реакциях.

Неметаллические р-элементы имеют тенденцию к присоединению электронов до завершения внешнего валентного энергетического уровня, проявляют отрицательные степени окисления и в химических реакциях являются окислителями.

Пример 6. К раствору, содержащему нитраты алюминия и висмута, добавили избыток раствора едкого калия. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Какое вещество находится в осадке?

Решение. Степень окисления алюминия и висмута в нитратах равна(+3). При действии едкого калия протекают реакции:



В результате реакций образуются нерастворимые гидроксиды алюминия и висмута. Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами и при избытке раствора гидроксида калия растворяется в нем с образованием хорошо растворимого тетрагидроксоалюмината калия:



Гидроксид висмута амфотерными свойствами не обладает и при добавлении избытка щелочи остается в осадке.

Пример 7. При постепенном прибавлении раствора аммиака к раствору сульфата меди образующийся вначале осадок основной меди растворяется. Составьте ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

Решение. Из нормальной соли CuSO_4 можно получить единственную основную соль $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ (медь(II) гидроксид сульфат). Следовательно, вначале протекает реакция:



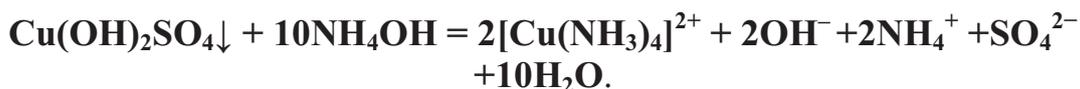
В сокращенной ионной форме уравнение имеет вид:



При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется, так как образуется растворимое комплексное соединение. Уравнение реакции в молекулярной форме имеет вид:



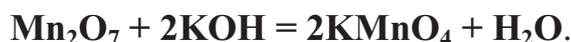
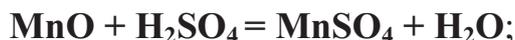
Ионно-молекулярное уравнение реакции:



Пример 8. Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Составьте формулы оксидов марганца, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца при переходе от низшей к высшей степеням окисления? Составьте уравнения реакций взаимодействия оксида марганца (II) с серной кислотой и оксида марганца(III) с гидроксидом калия.

Решение. В соединениях марганец проявляет пять степеней окисления (+2, +3, +4, +6, +7), но образует всего четыре простых устойчивых оксида: MnO – оксид марганца(II), Mn_2O_3 – оксид марганца (III), MnO_2 – оксид марганца(IV) и Mn_2O_7 – оксид марганца (VII). Первые два оксида MnO и Mn_2O_3 обладают основными свойствами. Оксид марганца (IV) амфотерен со слабо выраженными кислотными и основными свойствами. Высший оксид марганца Mn_2O_7 является типичным кислотным оксидом. Триоксид марганца, отвечающий степени окисления (+6), не получен.

Напишем уравнения реакций, необходимых по условию задачи:



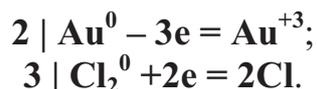
Пример 9. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций растворения золота в царской водке и взаимодействия вольфрама с

хлором. Золото окисляется до степени окисления (+3), а вольфрам – до максимальной.

Решение. Царская водка – это смесь одного объема азотной и трех объемов концентрированной соляной кислоты. При смешивании кислот образуется хлор в момент выделения, который и окисляет золото:



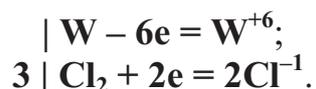
Электронные уравнения имеют вид:



Молекулярное уравнение реакции:



Максимальная степень окисления вольфрама, как элемента шестой группы, равна (+6). Хлор в данной задаче выступает в роли окислителя и, присоединив электроны, приобретает степень окисления (-1). На основе вышеизложенного составим электронные уравнения:

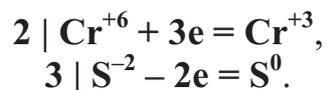


Уравнение реакции имеет вид:



Пример 10. Через подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия пропустили газообразный сероводород. Через некоторое время оранжевая окраска перешла в зеленую, и одновременно жидкость стала мутной. Составьте молекулярное и электронное уравнения происходящей реакции, учитывая минимальное окисление сероводорода.

Решение. Оранжевая окраска исходного раствора обусловлена ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Зеленый цвет после пропускания сероводорода сообщают ионы Cr^{3+} . Следовательно, хром (+6) восстанавливается до хрома (+3). В сероводороде степень окисления серы равна (-2). Минимальное окисление сероводорода означает, что сера (-2) отдает минимальное число электронов и приобретает степень окисления, равную нулю. Составим электронные уравнения:

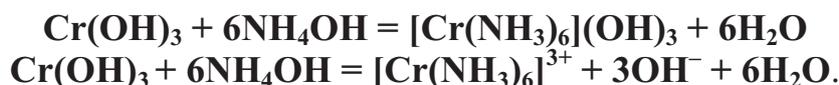
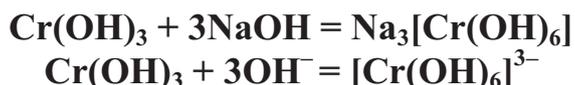
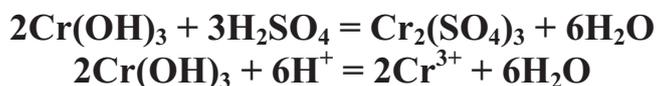


На основании электронных уравнений составим молекулярное уравнение реакции:

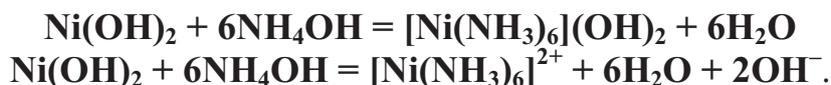
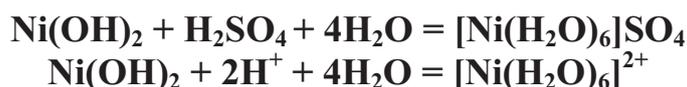


Пример 11. На гидроксиды хрома (III) и никеля (II) подействовали избытком раствора серной кислоты, едкого натрия и аммиака. Какие соединения хрома и никеля образуются в каждом из этих случаев? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. Гидроксид хрома (III) $Cr(OH)_3$ является амфотерным основанием. Поэтому он взаимодействует и с кислотами, и с гидроксидами:

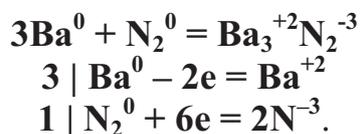


Гидроксид никеля (II) обладает только основными свойствами и с едким натрием не взаимодействует. В серной кислоте и аммиаке он растворяется с образованием комплексных соединений:



Пример 12. Напишите реакции получения нитрида и гидроксида бария и разложения их водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

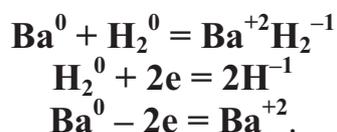
Решение. Уже при комнатной температуре щелочно-земельные металлы медленно взаимодействуют с азотом, образуя нитриды. Для получения нитридов металлы нагревают до 900 °С в атмосфере азота. Процесс протекает по уравнению



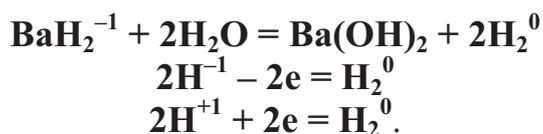
Разложение нитрида бария водой протекает по реакции



Щелочноземельные металлы соединяются с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов:



Гидрид бария бурно реагирует с водой, выделяя водород:



Пример 13. Как можно устранить карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) жесткость воды?

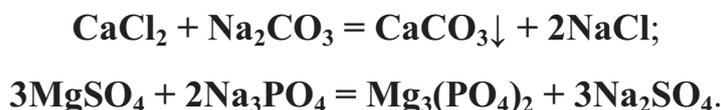
Решение. Различают *карбонатную* жесткость воды, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, и *некарбонатную*, вызванную присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. Карбонатную жесткость можно устранить кипячением воды, при этом ионы кальция и магния образуют нерастворимые осадки карбоната кальция и гидроксида магния:



Временную жесткость можно устранить добавлением к воде гашеной извести и других реагентов, при этом протекает следующая реакция:



Для устранения карбонатной жесткости вводят вещества (соду Na_2CO_3 , фосфат натрия), способные связывать ионы кальция и магния в нерастворимые соли:



Ионы кальция и магния можно удалить из жесткой воды посредством катионирования. Катиониты – это высокомолекулярные соединения кремния, алюминия и других веществ, нерастворимые в воде и способные обменивать свои катионы на Ca^{2+} и Mg^{2+} . При пропускании жесткой воды через катионит происходит реакция:



где R – сложный кислотный остаток. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} осаждаются на катионите, что приводит к умягчению воды.

Пример 14. Определите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 200 мл этой воды, потребовалось 10 мл 0,05 н. раствора HCl.

Решение. Временная жесткость воды рассчитывается по формуле

$$\text{Жвр} = V_{\text{к}} \cdot C_{\text{н}} \cdot 100 / V_{\text{в}},$$

где **Жвр** – временная жесткость воды, моль-экв/л; **Vк** – объем кислоты,

пошедший на титрование, мл; $V_{\text{в}}$ – объем воды, мл; $C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация раствора кислоты, экв/л.

$$Ж_{\text{вр}} = 10 \cdot 0,05 \cdot 1000 / 200 = 2,5 \text{ ммоль} - \text{ экв/л.}$$

Пример 15. Образуется ли осадок $AgCl$, если к раствору, содержащему 3,4 г $AgNO_3$ в 1 дм³, прилить равный объем раствора $C_{NaCl} = 0,02$ моль/ дм³?

Решение. В насыщенном растворе малорастворимого электролита состава $M_m A_n$ равновесное состояние можно схематически представить следующим образом: $M_m A_n \leftrightarrow m M^{m+} + n A^{n-}$.

Концентрационная константа растворимости вычисляется по формуле $K^c = [M^{m+}]^m [A^{n-}]^n = \text{ПР}(M_m A_n)$. Если $K^c > \text{ПР}(M_m A_n)$, тогда осадок образуется.

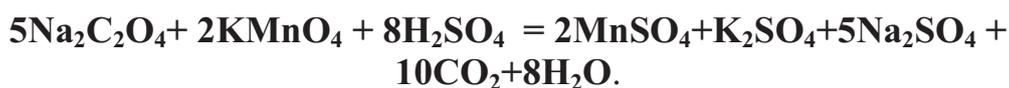
$$M(AgNO_3) = 169,87 \text{ г/моль}; [AgNO_3] = 3,4 / 169,87 = 0,02 \text{ моль/дм}^3; \\ [Ag^+] = [AgNO_3] = 0,02 \text{ моль/дм}^3.$$

После смешения равных объемов растворов концентрация ионов $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ уменьшится в два раза.

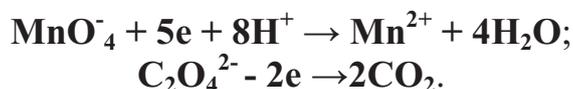
$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4}$; $\text{ПР}(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, следовательно, осадок образуется.

Пример 16. На титрование навески 0,3000 г химически чистого оксалата натрия ($Na_2C_2O_4$) в кислой среде затрачено 37,8 мл раствора перманганата калия ($KMnO_4$). Найти нормальную концентрацию раствора перманганата калия и титр этого раствора.

Решение. В кислой среде идет реакция:



Соответствующие полуреакции можно записать следующим образом:



Массу титруемого вещества (прямое титрование) рассчитывают следующим образом:

$$q(Na_2C_2O_4) = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot \mathcal{E}(Na_2C_2O_4)}{1000}$$

$$C(1/5KMnO_4) = \frac{q(Na_2C_2O_4) \cdot 1000}{V(1/5KMnO_4) \cdot \mathcal{E}(Na_2C_2O_4)}$$

Молярная масса определяемого вещества ($Na_2C_2O_4$) равна 133,98 г/моль, молярная масса эквивалента: $\mathcal{E}(Na_2C_2O_4) = 133,98/2 = 66,99$ г/моль. Молярная масса перманганата калия: $M(KMnO_4) = 150,04$ г/моль, молярная масса эквивалента: $\mathcal{E}(KMnO_4) = 150,04/5 = 31,61$ г/моль. Молярные массы эквивалентов веществ в окислительно-восстановительных реакциях определяются с учетом числа электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе. Подставив данные, делаем расчет:

$$C(1/5KMnO_4) = \frac{0,3000 \cdot 1000}{37,8 \cdot 66,99} = 0,118(\text{моль} / \text{л}).$$

Титр раствора $KMnO_4$ можно рассчитать по формуле

$$T(KMnO_4) = \frac{c(1/5KMnO_4) \cdot \mathcal{E}(KMnO_4)}{1000}$$

$$T(KMnO_4) = \frac{0,118 \cdot 31,61}{1000} = 0,00374(\text{г} / \text{мл}).$$

Пример 17. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор, содержащий Cu^{2+} -ионы, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при $25^\circ C$, если концентрация меди в растворе равна 0.5 моль/л. (Стандартный потенциал медного электрода равен 0.345 В; потенциал хлорсеребряного электрода (насыщенного) равен 0.201 В).

Решение. Потенциал медного электрода связан с концентрацией ионов меди уравнением Нернста:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \lg[Cu^{2+}]$$

$$E_{Cu^{2+}} = 0.345 + \frac{0.059}{2} \lg 5 \cdot 10^{-1} = 0.337 \text{ В}.$$

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих двух электродов, причем, всегда от большей величины вычитают меньшую. Следовательно, электродвижущая сила (ЭДС) элемента, составленного из медного и хлорсеребряного электродов:

$$E = E_{Cu} - E_{x.c.} = 0,337 - 0,201 = 0,136 \text{ В}.$$

Пример 18. При полярографическом анализе сплава железа использовали стандартный раствор соли железа (III) с концентрацией 10^{-3} моль/л, при этом были получены следующие данные:

V, мл	1	2	3	4	5	6
h, мм	9	16	26.3	35	41	54

Определить массовую долю (%) железа в сплаве, если для анализа брали навеску 0.25 г сплава, которую после растворения перевели в мерную колбу вместимостью 100 мл. Для полярографирования использовали 10 мл полученного раствора; высота волны оказалась равной 18 мм.

Решение. По приведенным данным для стандартного раствора соли железа строят градуировочную кривую в координатах $h-v$. По графику определяют, что волне высотой 18 мм соответствует объем раствора 2.2 мл; содержание железа в этом объеме вычисляют по формуле

$$m(Fe) = \frac{55.84 * 2.2 * 10^{-3}}{1000} = 0.1228 \text{ мг.}$$

Так как анализу подвергали 10 мл, а всего было 100 мл исследуемого раствора, то

$$m(Fe) = \frac{0.1228 * 100}{10} = 1.228 \text{ мг.}$$

$$\text{Массовая доля железа равна } \omega = \frac{1.228 * 100}{250} = 0.48\%.$$

Пример 19. Для определения меди навеску сплава 0.6578 г после растворения подвергли электролизу в течение 20 минут при постоянном токе 0.2 А. Определить массовую долю (%) меди в сплаве, если учесть, что выход по току составляет 80%.

Решение. В соответствии с законом Фарадея масса выделенной на катоде меди равна

$$m(Cu) = \frac{M(Cu) * Q}{2 * 96500}.$$

где Q – количество электричества (Кл), равное при постоянной силе тока $Q = I * t$. Следовательно,

$$m(Cu) = \frac{63.55 * 0.2 * 60 * 20}{2 * 96500} = 0.079 \text{ г.}$$

Массовая доля меди с учетом 80% выхода по току составляет:

$$\omega(Cu) = \frac{0.079 * 80}{0.6578} = 9.60\%.$$

Пример 20. Оптическая плотность (A) раствора бихромата калия в кювете с толщиной слоя $L=3$ см равна 0.750. Стандартный раствор этого вещества, содержащий 5 мг/л, имеет оптическую плотность $A = 0.550$ в кювете с толщиной 5 см. Найти концентрацию анализируемого раствора в мг/л и моль/л.

Решение. Основной закон светопоглощения имеет форму $A = \varepsilon \cdot L \cdot C$ или $A = \lg I / T$, где T – коэффициент пропускания.

Для нахождения концентрации C можно использовать метод стандарта. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать $A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot L_x$ и $A_{cm} = \varepsilon \cdot C_{cm} \cdot L_{cm}$, где индексы «х» и «ст» относятся к анализируемому и стандартному растворам соответственно. Так как коэффициент молярного поглощения (ε) для раствора бихромата калия величина постоянная в этих условиях, то из пропорции

$$\frac{C_x \cdot L_x}{C_{cm} \cdot L_{cm}} = \frac{A_x}{A_{cm}}$$

можно найти концентрацию анализируемого раствора C_x :

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot L_{cm} \cdot A_x}{A_{cm} \cdot L_x}$$
$$C_x = \frac{5 \cdot 5 \cdot 0.750}{0.550 \cdot 3} = 11.36 \text{ мг/л.}$$

Для того чтобы выразить эту концентрацию в моль/л, необходимо найти молярную массу бихромата калия: $M(K_2Cr_2O_7) = 294.2$ г/моль. Следовательно, концентрация моль/л равна:

$$C(K_2Cr_2O_7) = \frac{11.36 \cdot 10^{-3}}{294.2} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л).}$$

6. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

2. Напишите уравнения реакций с водой следующих соединений натрия: Na_2O_2 , Na_2S , NaH , Na_3N .

3. Гидроксид какого из s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой, б) со щелочью.

4. При пропускании диоксида углерода через известковую воду (раствор $Ca(OH)_2$) образуется осадок, который при дальнейшем пропускании CO_2 растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

5. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций:

а) бериллия с раствором щелочи; б) магния с концентрированной серной кислотой, имея в виду максимальное восстановление последней.

6. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида натрия: а) хлором; б) оксидом серы SO_3 ; в) сероводородом.

7. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлотермии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с V_2O_5 ; б) с $CaSO_4$. В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

8. Какая степень окисления наиболее характерна для олова, и какая для свинца? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций олова и свинца с концентрированной азотной кислотой.

9. Чем можно объяснить восстановительные свойства соединений олова (+2) и окислительные – свинца (+4)? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций: а) $SnCl_2$ с $HgCl_2$; б) PbO_2 с HCl (конц.).

10. Какие оксиды и гидроксиды образуют олово и свинец? Как изменяются их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в зависимости от степени окисления элементов? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора гидроксида натрия: а) с оловом; б) с гидроксидом свинца (II).

11. Какую степень окисления проявляют сурьма и висмут. Какая степень окисления является более характерной для каждого из них? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) сурьмы с концентрированной азотной кислотой; б) висмута с концентрированной серной кислотой.

12. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow AgCl$.

13. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на растворы $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$? Составьте молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

14. При действии на титан концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой образуется трихлорид титана, а при действии азотной – осадок метатитановой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

15. Какую степень окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Иодид калия восстанавливает ионы меди(+2) в соединения меди со степенью окисления(+1). Составьте электронные и молекулярные уравнения взаимодействия KI с сульфатом меди.

16. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

17. В присутствии влаги и диоксида углерода медь окисляется и покрывается зеленым налетом. Как называется и каков состав образующегося соединения? Что произойдет, если на него подействовать хлороводородной (соляной) кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций. Окислительно-восстановительную реакцию составьте на основании электронных уравнений.

18. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой – избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образуются при этом? Составьте уравнения соответствующих реакций.

19. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления? Составьте уравнения реакций: а) V_2O_3 с HNO_3 ; б) V_2O_5 с $NaOH$.

20. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия прибавили порошок алюминия. Через некоторое время оранжевая окраска раствора перешла в зеленую. Составьте электронные и молекулярное уравнения реакции

21. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций.

22. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? С помощью каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.

23. На нейтрализацию 50 мл раствора щелочи израсходовано 30 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 . Какова нормальность раствора щелочи? Сколько 0,1 н. раствора HCl потребовалось бы для той же цели?

24. Навеску технического образца буры массой 10,938 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование затрачено 10,0 мл раствора HCl с концентрацией 0,420 моль/л. Рассчитать массовую долю (%) химически чистой буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) в образце.

25. Вычислить потенциал и электродвижущую силу индикаторного цинкового электрода при 25 °С относительно насыщенного каломельного электрода, потенциал которого равен 0,248 В (при 25 °С). Значение стандартного потенциала индикаторного электрода равно $E^\circ = -0,76В$, а концентрация соли $C = 0,15$ моль/л.

26. Вычислить потенциал индикаторного никелевого электрода при 25 °С относительно насыщенного каломельного электрода, потенциал ко-

торого равен 0.248 В (при 25°C). Значение стандартного потенциала индикаторного электрода $E^{\circ} = -0,25\text{В}$, а концентрация соли $C = 0,12$ моль/л.

27. При построении градуировочного графика для определения марганца использовали стандартный раствор $MnSO_4$ с концентрацией $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аликвотные части которого разбавляли буферным раствором в мерной колбе и полярографировали; при измерении высоты волны получили следующие результаты:

V, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h, мм	7	13	18	25	37	45	56	63

Рассчитать массовую долю (%) марганца в пробе, если навеска 0,1300 г вначале была переведена в мерную колбу емкостью 100 мл, а для анализа отбирались аликвотная часть 10 мл и полярографировалась; высота волны получилась 45,5 мм.

28. При анализе никелевой руды навеска пробы 2,2555 г после соответствующей обработки подвергалась электролизу при силе тока 1,25А в течение 20 мин. Определить массовую долю (%) никеля в руде при выходе по току 90 %.

29. Молярный коэффициент поглощения водорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при 470 нм равен $1 \cdot 10^4$. Рассчитайте: а) оптическую плотность раствора комплекса, в 1 мл которого содержится 1 мкг никеля, при толщине поглощающего слоя $L = 1,00$ см; б) его пропускание; в) концентрацию никеля в растворе (мкг/мл), если оптическая плотность раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля и помещенного в кювету с $L = 3,00$ см, равна 0,190 при 479 нм. Атомная масса никеля 58,69.

30. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25,00 мл раствора, равно 54,5 % при толщине поглощающего слоя $L = 2,00$ см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса. Атомная масса железа 55,85.

31. Для определения натрия в цеолитах навеску цеолита массой 0,5000 г сплавили с содой, растворили в HCl и перенесли в мерную колбу вместимостью 1000 мл, и измерили интенсивность сигнала (I, усл. ед.=40). Натрий определяли методом градуировочного графика. Данные фотометрирования для стандартных растворов приведены ниже. Построить градуировочный график и определить массовую долю натрия в пробах.

Результаты фотометрирования стандартных растворов следующие:

C (Na), мг/л	25	50	62.5	100	125
I, усл. ед.	9	16	21	34	42

32. Для определения калия в стекле три его навески по 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF , растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250,0 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 10,00 мл и 20,00 мл стандартного раствора калия ($C = 250$ мкг/мл). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ – воздух. Соответствующие значения интенсивностей (у. е.) равны 17,0, 26,0 и 35,0. Определите массовую долю (%) калия в стекле.

33. Имеется смесь твердых солей сульфата, нитрата и карбоната натрия. К раствору, содержащему 56 г этой смеси, добавили избыток соляной кислоты. На поглощение выделившегося газа израсходовали 40 г раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 0,1, а при обработке оставшегося раствора хлоридом бария выпало 44,6 г осадка. Определите процентный состав смеси солей.

34. Определите массовые доли карбоната калия и гидроксида калия в смеси, если при действии на нее избытком серной кислоты выделилось 4,48 л газа и образовалось 10,8 г воды.

35. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю (%) каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19 %-ного раствора гидроксида калия ($d=1,18$ г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

36. При смешении 135 г 20 %-ного раствора хлорида меди(II) и 680 г 10 %-ного раствора нитрата серебра образовалось 57,4 г осадка. Оставшийся раствор отделили и подвергли электролизу. Определите качественный и количественный состав веществ, выделившихся на электродах.

37. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлотермии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с V_2O_5 ; б) с $CaSO_4$. В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

38. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) кальция с водой; б) магния с азотной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

39. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида натрия: а) хлором; б) оксидом серы SO_3 ; в) сероводородом.

40. При сплавлении оксид бериллия взаимодействует с диоксидом кремния и с оксидом натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций. О каких свойствах BeO свидетельствуют эти реакции?

Библиографический список

Основная учебная литература

1. Глинка Н.Л. Общая химия : учеб. пособие / Н.Л. Глинка. – М. : КНОРУС, 2013. – 746 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия : учебник для вузов по техническим направлениям и специальностям / Н.В. Коровин. – 8-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2007. – 556 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М. : Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.
4. Артеменко А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М. : Высш. шк., 2003. – 605 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 ч / В.П. Васильев. – М. : Высш. шк., 2004. – 764 с.

Дополнительная учебная, справочная и нормативная литература

6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия : учеб. для хим.-технол. специальностей вузов / Н.С. Ахметов. – 7-е изд., стер. – М. : Высш. шк., 2008. – 742 с.
7. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. М.В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2003. – 255 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб : Изд-во «Иван Федоров», 2002. – 238 с.
9. СТО 027-2015. Система менеджмента качества. Учебно-методическая деятельность. Общие требования к организации и проведению лабораторных работ.
10. ГОСТ Р 12.0.006-2002. Общие требования к системе управления охраной труда в организации.

Электронные образовательные ресурсы ИрГТУ, доступные в библиотеке или в локальной сети университета

11. Филатова Е.Г. Химия: учеб. пособие по освоению теоретического курса / Е.Г. Филатова, В.Г. Соболева. – Иркутск: ИрГТУ, 2011. – 108 с.
12. Химия: метод. указ. к выполнению лабораторных работ / З.Н. Топшиноева [и др.]. – Иркутск : ИрГТУ, 2005. – 32 с.
- 13.. Химия: задачи по общей химии / Ю.Н. Пожидаев [и др.]. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2008. – 120 с.
14. Химия. Тестовые задания: метод. указ. для СРС / О.В. Кузнецова [и др.]. – Иркутск. Изд-во ИрГТУ, 2010. – 68 с.
15. Рипан Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, Н. Четяну. – М. : Мир, 1972. – Т.1. – 560 с., Т.2 – 871 с.
16. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для вузов: в 2 кн. / Ю.Д. Третьяков [и др.]. – М. : Химия, 2001. – Кн.1. – 472 с., кн. 2. – 583 с.

17. Калюкова Е.Н. Свойства металлов и их соединений: учеб. пособие / Е.Н. Калюкова. – Ульяновск : УлГТУ, 2003. – 156 с.

18. Химия металлов: метод. указ. к выполнению лабораторных работ / В.П. Зуева [и др.]. – Иркутск : 2003. – 32 с.

19. Зуева В.П. Лабораторные работы по химии окислительных элементов: метод. указ. к выполнению лабораторных работ / В.П. Зуева, З.Н. Топшиноева. – Иркутск, 2005. – 26 с.

20. Химия: метод. указ. по выполнению контрольных работ / В.И. Дударев [и др.]. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2013. – 140 с.

Ресурсы сети Интернет

<http://www.Chem.msu.ru>

<http://www.sci-lib.com>

<http://www.Chemnet.ru>

<http://www.elibrary.ru>

<http://www.Himhelp.ru>

<http://www.rushim.ru>

<http://www.lib.muctr.ru>

<http://www.elib.altstu.ru>

<http://www.istu.edu/ru/about/library>

<http://chemicsoft.chat.ru>

На сайте <http://chemicsoft.chat.ru> представлен каталог программного обеспечения по химии по следующим разделам: общая, неорганическая, аналитическая, физическая, квантовая химия, электрохимия, хроматография.

Таблица растворимости веществ

Катионы	Анионы											
	OH ⁻	Cl ⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻	
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	
Li ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	
Ag ⁺	-	H	H	P	H	M	H	H	-	H	P	
Mg ²⁺	M	P	M	P	M	P	H	P	H	H	P	
Ca ²⁺	M	P	M	P	H	M	H	M	H	H	P	
Ba ²⁺	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	P	
Zn ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	H	H	P	
Hg ²⁺	-	P	H	P	H	P	-	H	-	H	P	
Pb ²⁺	H	M	H	P	H	H	H	H	H	H	P	
Cu ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	-	H	P	
Fe ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	-	H	H	P	
Fe ³⁺	H	P	-	P	-	P	-	-	H	H	-	
Al ³⁺	H	P	-	P	-	P	-	-	H	H	P	
Cr ³⁺	H	P	-	P	-	P	-	H	-	H	-	

Растворимость солей и оснований в воде: P – растворимое, M – малорастворимое, H – практически нерастворимое вещество, прочерк – означает, что вещество не существует или разлагается водой

Приложение В

Стандартные термодинамические величины

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/моль·К	$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
Al (к)	–	28,32	–
Al ₂ O ₃ (к)	–1676	50,9	–1580
C(графит)	–	5,7	–
CO (г)	–110,5	197,5	–137,1
CO ₂ (г)	–393,5	213,7	–394,4
CH ₄ (г)	–74,9	186,2	–50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
CH ₃ OH (ж)	–238,6	126,8	–166,23
C ₂ H ₅ OH (г)	–235,3	278	–167,4
CaCO ₃ (к)	–1207,1	92,9	–1128,7
CaO (к)	–635,5	39,7	–604,4
CaC ₂ (к)	–62,7	70,3	–67,8
Ca(OH) ₂ (к)	–986,2	83,4	–898,5
CuO (к)	–162	42,6	–129,4
Fe (к)	–	27,2	–
FeO (к)	–264,8	58,8	–244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	–822,2	89,9	–740,8
H ₂ (г)	–	130,6	–
H ₂ O (г)	–241,8	188,7	–228,6
H ₂ O (ж)	–285,8	70,1	–237,3
H ₃ PO ₄ (к)	–1279,9	110,5	–1119,9
NH ₃ (г)	–46,2	192,6	–16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	–365,7	151,1	–183,9
NO (г)	90,3	210,6	86,7
NO ₂ (г)	33,5	240,4	51,84
N ₂ O(г)	82,1	220	104,2
O ₂ (г)	–	205	–
PCl ₃ (г)	–277	311,7	–286,3
PCl ₅ (г)	–369,4	324,6	–362,9
P ₂ O ₅ (к)	–1492	114,5	–1348,8
Pb (к)	–	64,9	–
PbO (к)	–217,3	69,5	–188,5
PbO ₂ (к)	–276,6	76,4	–219

Приложение Г

Стандартные электродные потенциалы (Φ°) при 25 °C и электродные реакции для некоторых металлов

Электрод	Электродная реакция	Φ° , В	Электрод	Электродная реакция	Φ° , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045	Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925	Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,924	Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923	Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906	Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866	Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,036
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,000
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363	Bi^{3+}/Bi	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}$	+0,215
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662	Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,628	Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,180	Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763	Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,190
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744	Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440	Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	+1,691

ИНСТРУКЦИЯ ПО БЕЗОПАСНОМУ ПРОВЕДЕНИЮ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Во избежание несчастных случаев при выполнении лабораторной работы к ней допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и соблюдающие инструкции по проведению лабораторного эксперимента.

В лаборатории запрещается:

1. Находиться в верхней одежде.
2. Ставить сумки и другие посторонние предметы на лабораторные столы.
3. Принимать пищу и курить.
4. Сливать или высыпать избыток реактива или раствора обратно в бутылки, откуда были взяты.
5. Включать приборы, на которых в данный момент не проводятся работы.
6. Выполнять самостоятельно эксперименты, не предусмотренные ходом конкретной работы.

Студенты обязаны:

1. Соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте.
2. Опыты, связанные с получением и использованием летучих и ядовитых веществ, проводить в вытяжном шкафу.
3. Жидкие реагенты отбирать с помощью резиновой груши и пипетки, своей для каждого реактива, а сыпучие – с помощью специальных шпателей.
4. Получить у преподавателя задание, внимательно прочитать теоретическое обоснование и цель работы, ход работы и рекомендации по выполнению. Чётко следовать порядку проведения эксперимента.
5. После экспериментального выполнения работы по полученным результатам произвести необходимые расчёты, написать уравнения реакций, сделать выводы.
6. По окончании работы привести в порядок свое рабочее место, вымыть посуду, выключить электроприборы.
6. Оформить работу согласно требованиям и сдать преподавателю.

Учебное издание

Дударева Галина Николаевна
Филатова Елена Геннадьевна
Дударев Владимир Иванович

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Редактор Л.К. Черкашина
Предпечатная подготовка А.Ч. Раднаева

Подписано в печать 26.01.2018. Формат 60х90/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 6,5.
Тираж 300 экз. Зак. 9. Поз. плана 48.

Отпечатано в типографии издательства
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
664047, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83