

Химия элементов.

Олово и свинец

Sn, Pb



Аллотропия олова:

13,2 °C

173 °C

232 °C

α -Sn β -Sn γ -Sn расплав
(порошок, куб. мод.) (металл, тетрагон. мод.) (металл, ромб. мод.)



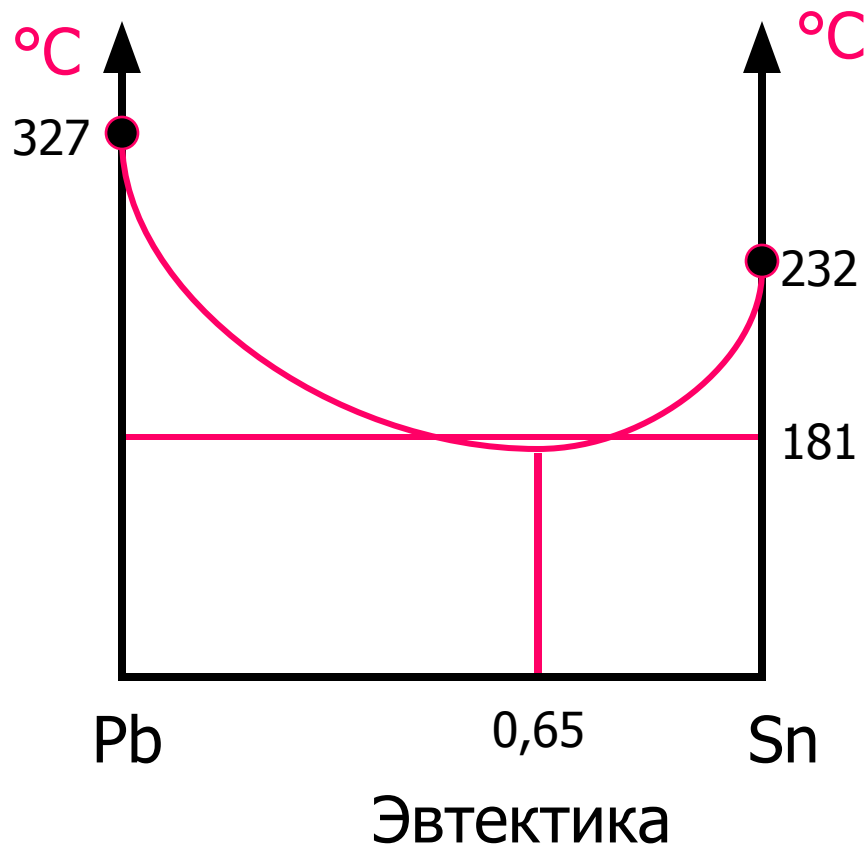
Серое олово



Белое олово



Sn, Pb



Сплавы

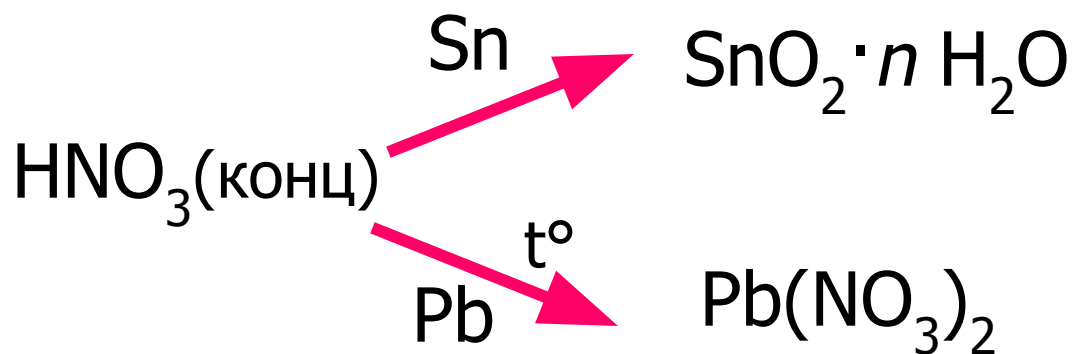
- припой (30-70)% Sn, Pb
- бронза Cu+Sn, Al, Be, Pb
- **баббит** Sn+Sb, Cu;
Pb+Sb, Cu
- **гарт** (типограф. сплав)
84% Pb, 11% Sb, 5% Sn

Олово – лужение железа (белая жечь); станиоль

Свинец – аккумуляторы, защита от радиации, хим. аппаратура

Sn(т) – уст. на воздухе; Pb(т) – покр. оксидной пленкой

В ЭХРН: Zn... Al... Sn... Pb **H** Cu...Ag Hg



в HNO_3 (разб)
получ. $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$

при комн. т-ре
реакция не идет
(оксидн. пленка)

Получение металлов

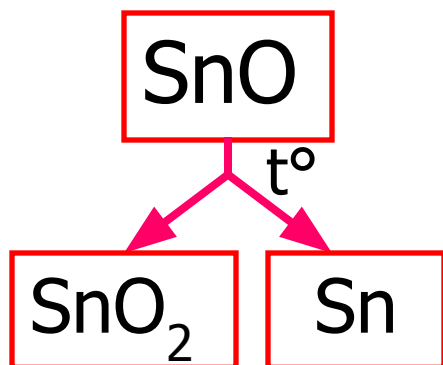
- $\text{SnO}_2(\text{т}) + \text{C}(\text{т}) = \text{Sn}(\text{ж}) + \text{CO}_2(\text{г})$
- $2\text{PbS}(\text{т}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{PbO}(\text{т}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$
 $\text{PbO}(\text{т}) + \text{C}(\text{т}) = \text{Pb}(\text{ж}) + \text{CO}(\text{г})$

Регенерация Sn из покрытий

- а) хим. растворение в NaOH, б) электролиз
- а) хлорирование, б) восстановление SnCl_4



Э^{II} Оксиды ЭО



PbO (устойчив:
глёт, массикот)

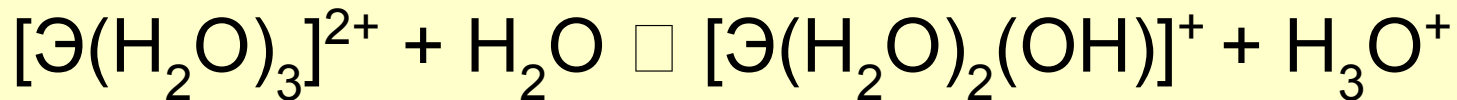
Устойчивость ст.ок. +II растёт



Гидроксиды Sn(OH)₂ и Pb(OH)₂
малорастворимы и амфотерны:

- $\text{Sn(OH)}_2(\tau) + 2\text{H}_3\text{O}^+ = [\text{Sn(H}_2\text{O)}_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{Sn(OH)}_2(\tau) + \text{OH}^- = [\text{Sn(OH)}_3]^-$
- $\text{Pb(OH)}_2(\tau) + 2\text{H}_3\text{O}^+ = [\text{Pb(H}_2\text{O)}_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{Pb(OH)}_2(\tau) + \text{OH}^- = [\text{Pb(OH)}_3]^-$

Аквакатионы Э^{II}



- Sn^{II} – сильный **комплексобразователь** (координирует ионы Cl⁻ и др. лиганды)
- **гидролиз** SnCl₂·H₂O:
$$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}(\text{т}) + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$$
- в присутствии HCl образуется комплекс:
$$[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] + \text{Cl}^- = [\text{SnCl}_3]^- + \text{H}_2\text{O}$$
- **для Sn^{II}**: нитрат, перхлорат; $K_{\text{к}} = 7,9 \cdot 10^{-3}$ (аквакатион $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ уст. при pH ≈ 1)
- **для Pb^{II}**: $K_{\text{к}} = 7,1 \cdot 10^{-7}$

Sn^{II}

кислотные свойства аквакатионов падают

Pb^{II}

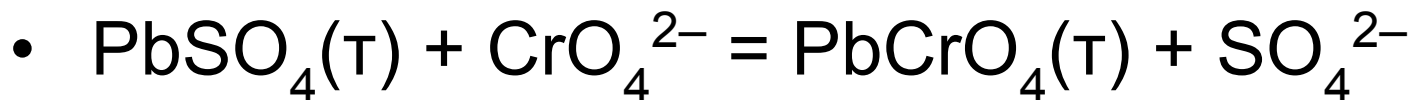
Соли Sn^{II}

малорастворим только сульфид

Соли Pb^{II}

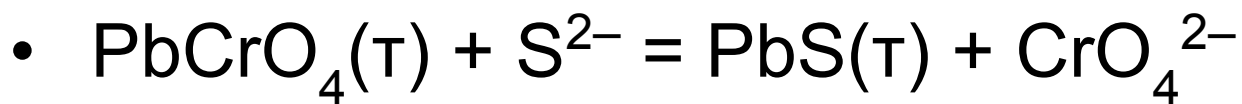
все малорастворимы в воде (кроме нитрата, перхлората, ацетата)

$[\text{Pb}^{2+}]$: $\text{PbSO}_4 > \text{PbCrO}_4 > \text{PbS}$



белый

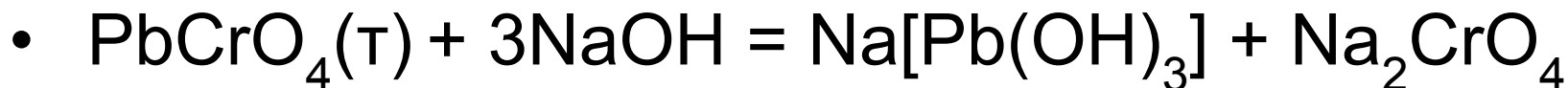
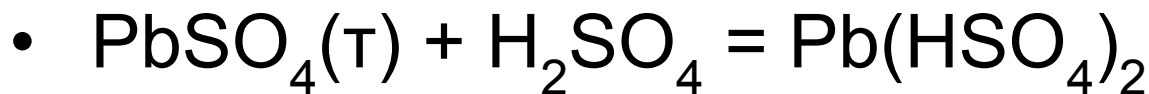
желтый



жёлтый

черный

Растворение осадков:



Э^{IV}

Оксиды ЭO_2

SnO_2 устойч.

PbO_2 с. окислитель

- амфотерные с преобладанием кислотных свойств
- полигидраты $\text{ЭO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (уст. при $\text{pH} < 7$)
- $\text{ЭO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = [\text{Э}(\text{OH})_6]^{2-} + (n - 2)\text{H}_2\text{O}$

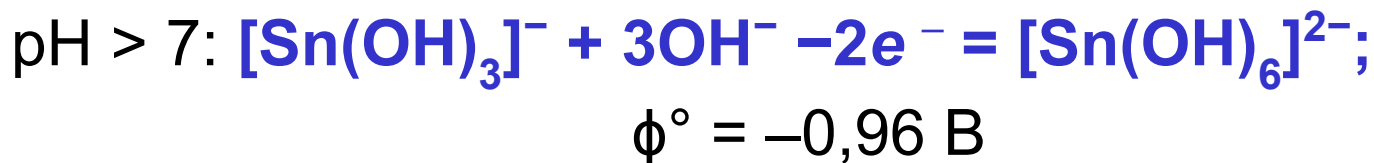
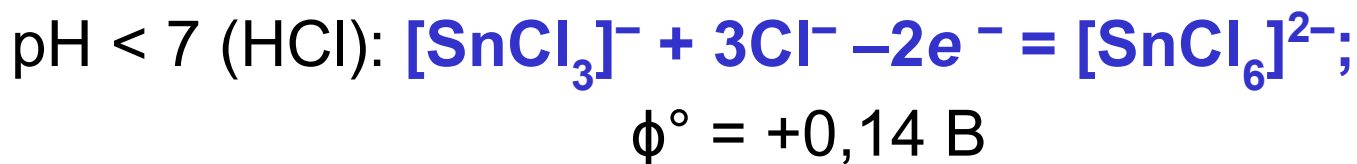
Получение

- $\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$
- $\text{PbCl}_4 = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$

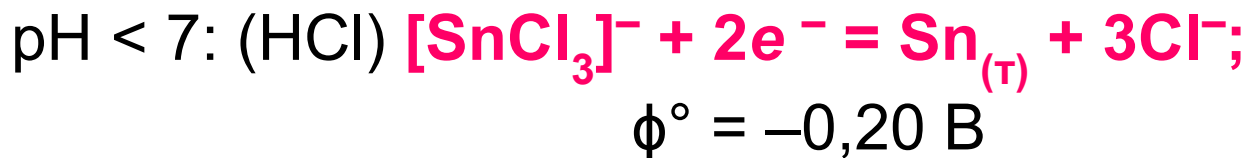
(вода – катализатор ОВР)

Окислительно-восстановительные свойства

- Sn^{2+} – мягкий восстановитель



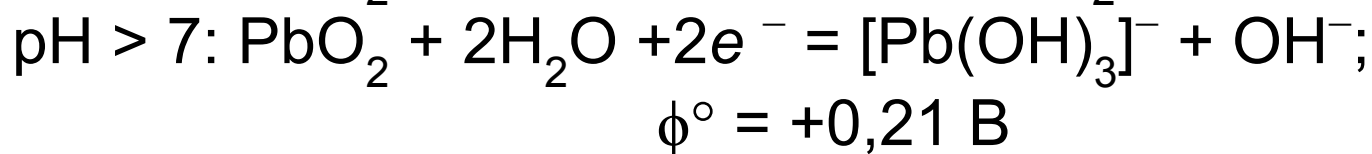
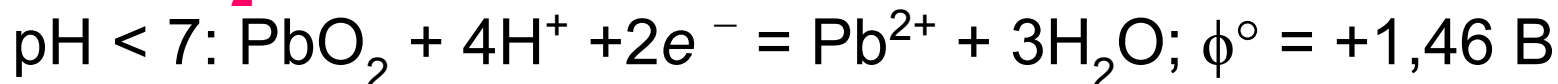
- Sn^{2+} – очень слабый окислитель (восстановители – Ti^{3+} , Cr^{2+} ...)



Окислительно-восстановительные свойства

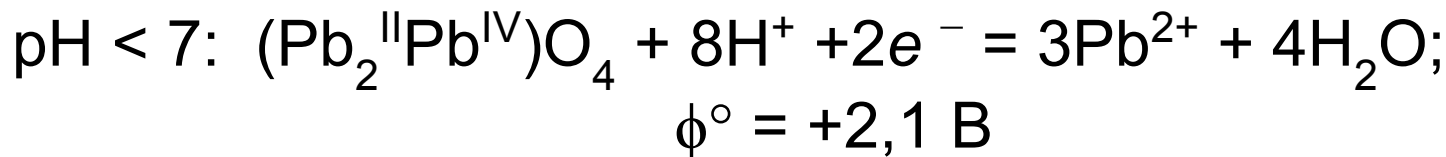
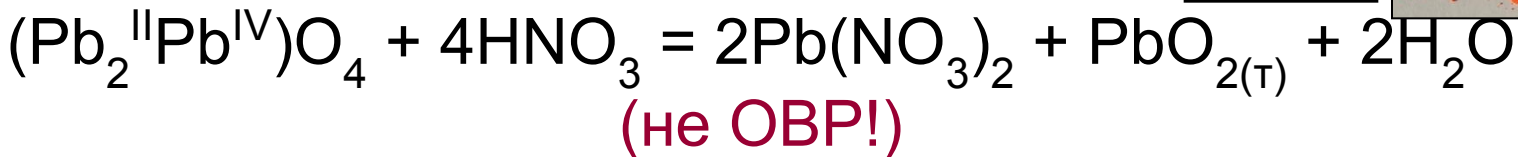
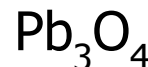


- **PbO_2 – сильный окислитель**

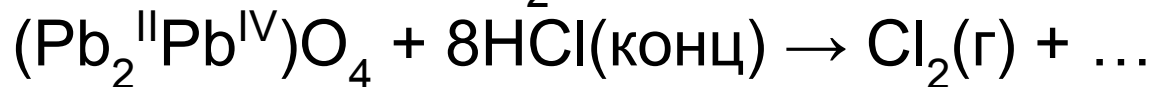


- **$(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ – свинцовый сурик**

(двойной оксид)

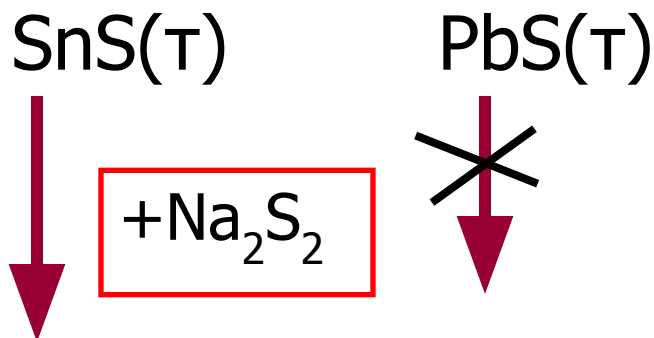


- **Примеры:** $\text{PbO}_2 + 8\text{H}^+ + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \dots$

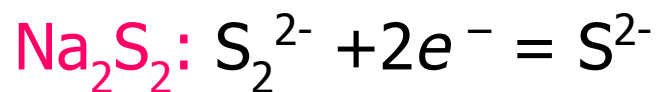


Разделение олова и свинца (сульфидный метод)

- Осаждение сульфидов (+H₂S):



- Растворение сульфида, образование Na₂[SnS₃] (тиокомплекс)



- Осаждение: $[\text{SnS}_3]^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SnS}_{2(\text{т})} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$