

Серебро, цинк, алюминий, свинец

31.10.2020

Серебро. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: IB группа, 5-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$ (проскок электрона!)
- Основная степень окисления: +1. Редкие и неустойчивые: +2, +3.
- Известно с глубокой древности. Лат. Argentum от греч. Argyros – «белый, блестящий». Слова-предки славянского «серебро» и английского “silver” имели такое же смысловое значение.

IB
11
63,546 1,77 29 Cu МЕДЬ 1 2 3
107,868 1,79 47 Ag СЕРЕБРО 1 2 3
196,967 1,93 79 Au ЗОЛОТО -1 1 3 5

Серебро. Применение

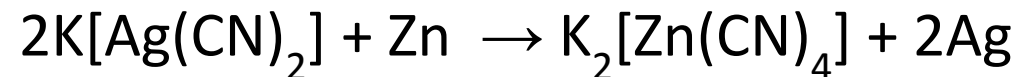
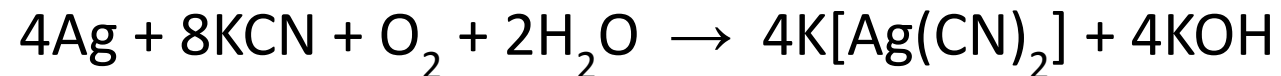
- Драгоценный металл
- Электротехника – провода, схемы, контакты, покрытия катодов. Серебро обладает еще большей электропроводностью и инертностью чем медь.
- Катализаторы: окисление этилена в этиленоксид, дегидрирование спиртов в альдегиды. Применение ограничено из-за дороговизны.
- Медицина: мощный бактерицид и фунгицид. Компонент хирургических инструментов и материалов.
- Фотография – значение серебра было огромным, но упало на порядок в последние 15-20 лет.



Серебро. Получение

- 70 место по распространенности в земной коре (редкий элемент!)
- Распространено по всему миру. Основные добывающие страны: Мексика, Перу, Китай.
- Источники: самородное серебро, самородные «сплавы» с золотом, минерал Ag_2S (аргентит, редкий), примесь в медных и свинцовых рудах.

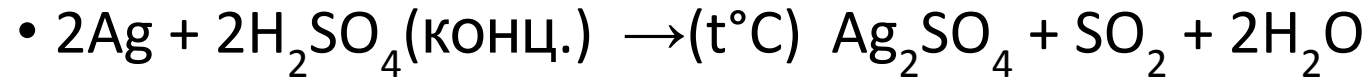
- Цианидное выщелачивание:



Хим. свойства Ag^0

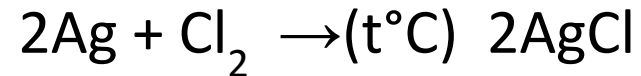
- Правее водорода (и меди) в ряду напряжений.
В кислотах-неокислителях и щелочах не растворяется.
- Но:
 - 1) см.цианидное выщелачивание – растворяется, т.к. образуется устойчивый цианидный комплекс + воздух как окислитель
 - 2) $2\text{Ag} + 4\text{HI}(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{H}[\text{AgI}_2] + \text{H}_2$ (по аналогии с растворением меди в $\text{HCl}(\text{конц.})$).
В HCl и HBr серебро растворяется только на воздухе.
- Серебро пассивируется конц. серной кислотой (образуется пленка Ag_2SO_4)
- $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (легко идет)
- $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (легко идет)
- Но пассивируется царской водкой ($\text{HNO}_3(\text{конц.}) + \text{HCl}(\text{конц., изб.}) \rightarrow \text{пленка AgCl}$)!

Хим. свойства Ag^0

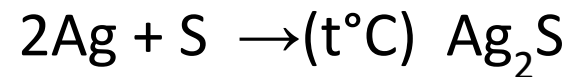


- Взаимодействие с простыми веществами:

с O_2 не реагирует



Взаимодействие с галогенами обратимо: $2\text{AgCl} \xrightarrow{(\text{свет})} 2\text{Ag} + \text{Cl}_2$



- «Потемнение» на воздухе при долгом хранении:



ХИМ. СВОЙСТВА Ag^{+1}

- “ AgOH ” – был бы щелочью, если бы он существовал
- $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 2\text{AgNO}_3(\text{бесцв. р-р}) + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NaOH}(\text{р-р}) = \text{не идёт}$

- Осаждение Ag_2O :
 - $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH}(\text{изб.}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow(\text{серый/черный осадок}) + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{недост.}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (бесцв. р-р, «аммиачный раствор оксида серебра»)

- $2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I} + \text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} + 2\text{AgI}(\text{тв.})$

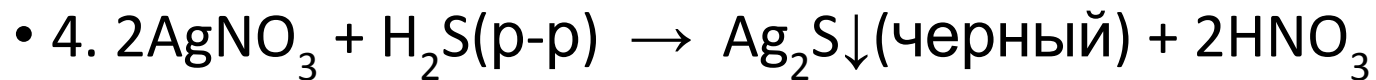
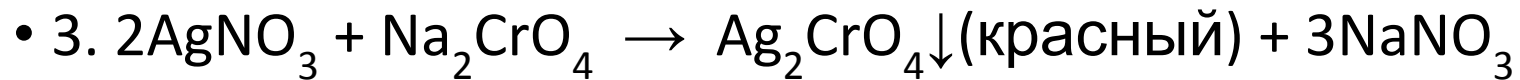
ХИМ. СВОЙСТВА Ag^{+1}

Многообразиие осадков:



AgCl – белый «белый творожистый», AgBr – светло-желтый («кремовый»).

На свету постепенно темнеют.



Silver halides

The different silver halide precipitates can be distinguished by their differing colours.

chloride



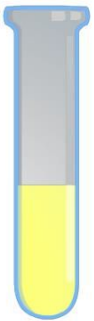
white AgCl precipitate

bromide



cream AgBr precipitate

iodide



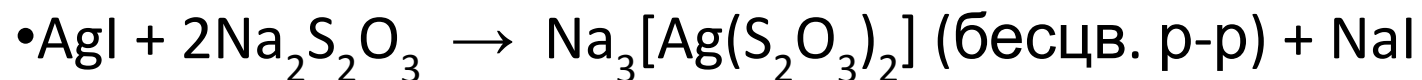
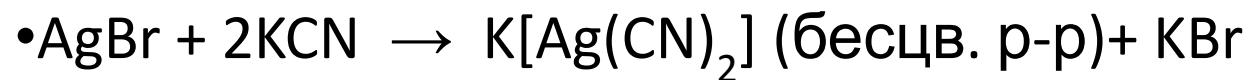
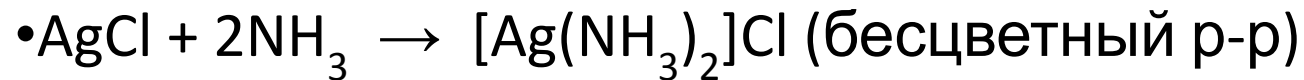
yellow AgI precipitate



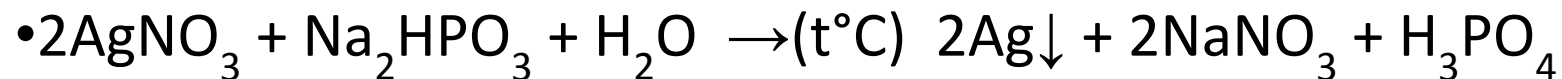
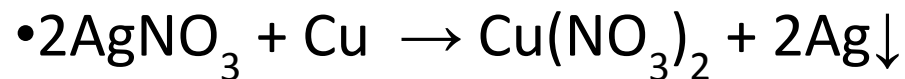
Ag_2CrO_4

ХИМ. СВОЙСТВА Ag^{+1}

Растворение осадков за счет комплексообразования:

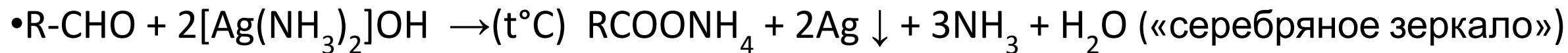


Окислительные свойства :



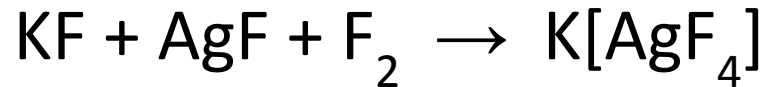
Задание на дом: изобразить структурную формулу кислот $\text{H}_3\text{P}^{\text{V}}\text{O}_3$ и $\text{H}_3\text{P}^{\text{V}}\text{O}_2$

Объяснить, почему формулы их средних солей – Na_2HPO_3 и NaH_2PO_2 .



Серебро. Высокие степени окисления

- $\text{Ag} + \text{F}_2 \rightarrow (\text{на холоду}) \text{“AgF}_2\text{”}$
На самом деле $\text{“AgF}_2\text{”} = \text{Ag}^{+1}[\text{Ag}^{+3}\text{F}_4]$



- $2\text{Ag} + \text{O}_3 \rightarrow (\text{на холоду}) \text{“AgO”} + \text{O}_2$
 $\text{AgO”} = \text{Ag}_2\text{O} * \text{Ag}_2\text{O}_3$ (в нём тоже нет серебра(+2))

Цинк. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: IIВ группа, 4-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$ (заполненный d-подуровень)
- Степень окисления: +2
- Из-за заполненности d-подуровня крайне похож по хим. свойствам на Be (s^2 -элемент) .

Цинк. Применение

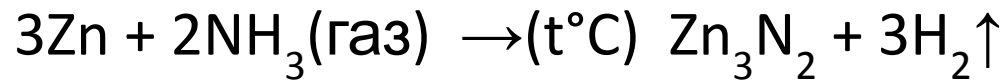
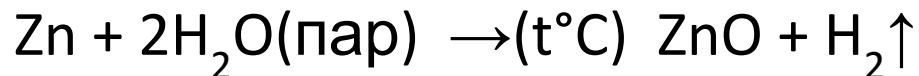
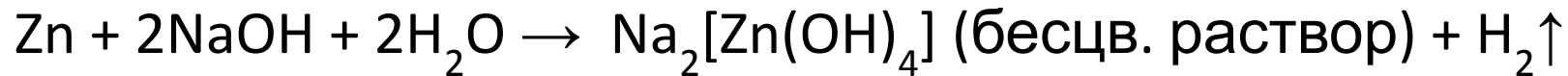
- Около 50% всего потребления – антикоррозионные покрытия (оцинковка) для стали, меди и других металлов/сплавов
- Аккумуляторы и химические источники тока
- Сплавы цинка – бронза, латунь, легкие сплавы с магнием и алюминием
- Медицинские антисептики (ZnO, “пиритион цинка” и т.п.)

Цинк. Получение

- 24-й по распространенности в земной коре (медь – 25-я).
- Основные добывающие страны: Китай, Перу, Австралия.
- Основной минерал: ZnS (сфалерит; более редкая форма – вюрцит)
- Выделение:
 - 1) $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2\uparrow$
 - 2) $\text{ZnO} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Zn} + \text{CO}\uparrow$
 - 3) Очистка – электрохимическая (как для меди)

ХИМ. СВОЙСТВА Zn^0

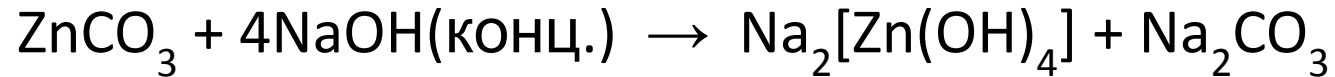
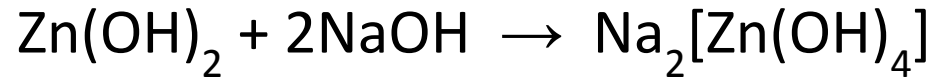
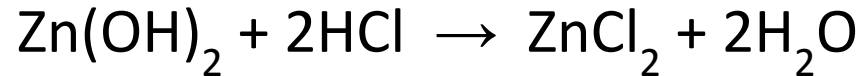
- Левее водорода в ряду напряжений металлов. Довольно активный металл.
- Растворяется в кислотах и щелочах:



- $4Zn + 5H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$
- $4Zn + 10HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$
- $4Zn + 10HNO_3(\text{разб.}) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ (иногда подразумевается газообразный $NH_3\uparrow$)
- С простыми веществами-неметаллами дает при нагревании соединения Zn^{+2} .

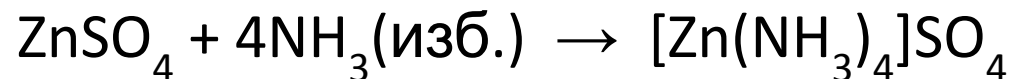
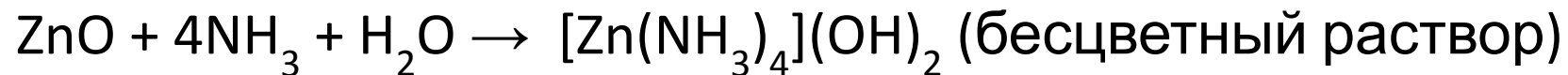
ХИМ. СВОЙСТВА Zn^{+2}

- $Zn(OH)_2$ – типичный амфотерный гидроксид.



ZnO так же легко вступает во все К-О реакции.

- Аммиачный комплекс Zn^{2+} тоже устойчив:

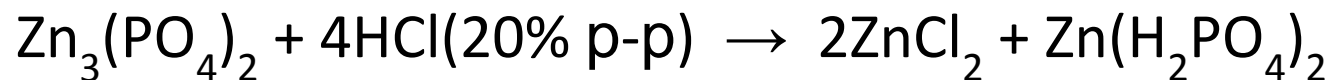
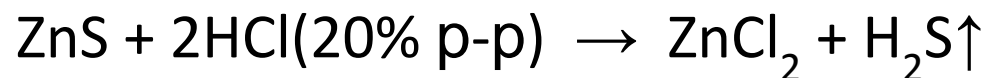


ХИМ. СВОЙСТВА Zn^{+2}

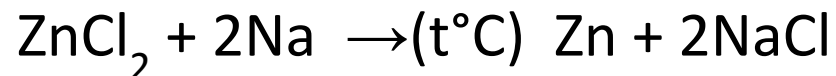
Примеры осадков:

- 1. $ZnCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 \downarrow$ (белый) + $2NH_4Cl$
- 2. $ZnSO_4 + 2NaHS \rightarrow ZnS \downarrow$ (черный) + $H_2S \uparrow$ + Na_2SO_4
(необходимо избегать образования оснОвных солей)

- Осадки Zn^{2+} растворимы в кислотах:



- О-В свойства в водном растворе нехарактерны. Безводные соединения могут быть восстановлены активными металлами:



Алюминий. Общая информация.

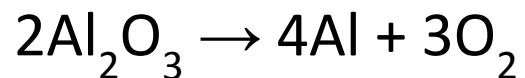
- Положение в Периодической системе: IIIA группа, 3-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Ne}]3s^23p^1$ (p-элемент!)
- Степень окисления: +3
- Несмотря на чрезвычайную распространенность в природе, был открыт только в 19 веке (слишком активен).
- Лат. «alumen» – название квасцов, одного из характерных соединений алюминия. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – алюмокалиевые квасцы.

Алюминий. Применение

- Сплавы - универсальный конструкционный материал. Легкие (по сравнению со сплавами железа) и тоже дешевые. От алюминиевых банок и ложек до самолетов и кораблей (дюралюминий – сплав с добавками Mg, Cu, Mg; сплавы с титаном).
- Пористые адсорбенты (Al_2O_3 , цеолиты) для улавливания воды, нанесения катализаторов
- Катализаторы: AlCl_3 – алкилирование и ацилирование, Al_2O_3 и смешанные оксиды – кислотный катализ, перегруппировки; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ – полимеризация алкенов (катализаторы Циглера-Натты)
- Восстановители: Al, LiAlH_4 .

Алюминий. Получение

- Самый распространенности в земной коре металл (и 3-й среди всех элементов после O и Si).
- Основные добывающие страны: Китай, Россия, Канада.
- Основной минерал: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (бокситы).
- Выделение: Электролиз Al_2O_3 в расплаве криолита ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$)



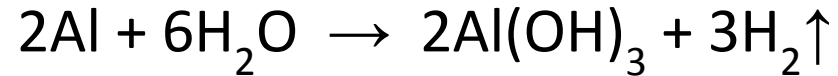
$$T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2000^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{пл}}(\text{Na}_3[\text{AlF}_6]) = 700\text{--}1000^\circ\text{C}$$

Пока не был разработан этот способ, алюминий был дороже золота.

Хим. свойства Al⁰

- Очень активный металл.
- На воздухе покрыт прочной оксидной пленкой. После её снятия (кратковременного погружения в щелочь) реагирует даже с водой:



- Пассивируется конц.кислотами-окислителями
- $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Домашнее задание: уравнять реакции.

- С простыми веществами-неметаллами дает соединения Al⁺³.

Хим. свойства Al^{+3}

- $Al(OH)_3$ – типичный амфотерный гидроксид.
Все реакции, характерные для амфотерных гидроксидов.
Соли и гидроксокомплексы – бесцветные.
- Al_2O_3 практически не взаимодействует с кислотами из-за инертности. Некоторые его формы (например, корунд) – и с щелочами.
- Аммиачного комплекса в водном растворе нет:
 $Al(OH)_3 + NH_3(\text{изб.}) = \text{не идёт}$
- Сильно гидролизуется:
 $2AlCl_3 + 3Na_2SO_3 + 4H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3SO_2\uparrow + 6NaCl$
Реакции полного гидролиза – главное отличие Al^{3+} от Zn^{2+} .



$Al(OH)_3$

Свинец. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: IVA группа, 6-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$ (p-элемент!)
- Степень окисления: +2, менее устойчивая: +4.
- Известен с древности. Происхождение и славянского «свинец» и латинского “plumbum” не выяснено. Английское название – “lead”.

Свинец. Применение

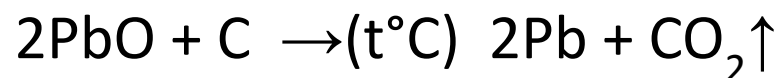
- Свинцовые аккумуляторы (очень широко распространены, например, в автомобилях)



- Пули и снаряды
- Легкоплавкие сплавы
- Защита от рентгеновского излучения и радиации

Свинец. Получение

- 60-й по распространенности элемент (довольно редкий).
- Основная добывающая страна: Китай – более 50% мировой добычи.
- Основной минерал: PbS (галенит).
- Выделение (наиболее распространенный способ) :



- Другие распространенные минералы: PbCO_3 (церуссит), PbCrO_4 (крокоит), Pb_3O_4 (сурик), PbMoO_4 (вильфенит) и т.д.

Хим. свойства Pb⁰

- Малоактивный металл. В ряду напряжений – близко к водороду (левее).
- Пассивируется растворами HCl и H₂SO₄ (нерастворимые соли)
- $\text{Pb} + 2\text{NaOH}(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$
- Медленно реагирует с горячими конц. кислотами:
- $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Pb} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{O}_4$ $2\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t > 600^\circ\text{C}} 2\text{PbO}$

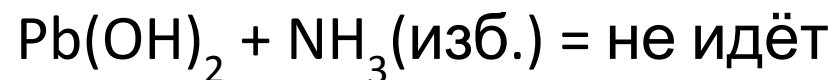
ХИМ. СВОЙСТВА Pb^{+2}

- $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид.

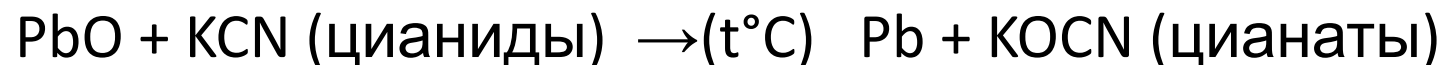
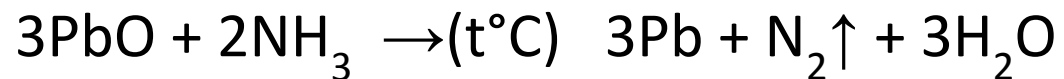
Для PbO и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – все реакции, характерные для амфотерных соединений. Растворы солей – бесцветные.

- $\text{PbCO}_3 + 4\text{NaOH}(\text{конц.}) \rightarrow \text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4] + \text{Na}_2\text{CO}_3$

- Аммиачного комплекса в водном растворе нет:

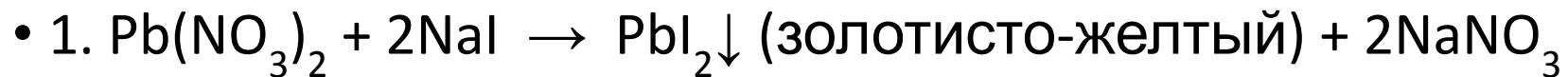


- Pb^{+2} может проявлять свойства окислителя:



ХИМ. СВОЙСТВА Pb^{+2}

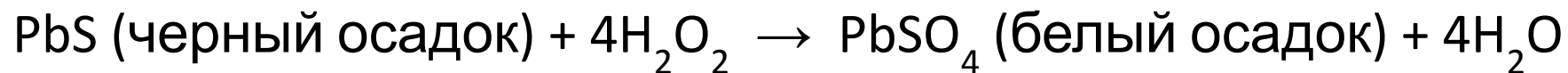
Характерные осадки:



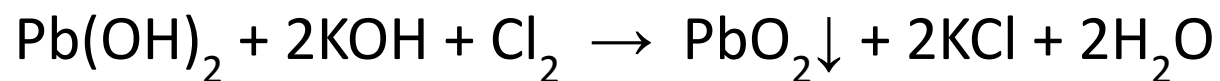
PbCl_2 , PbBr_2 – белые осадки.



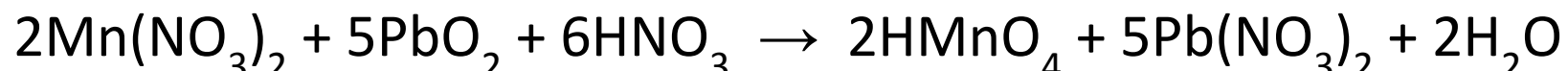
PbS не растворяется в разбавленных кислотах (в т.ч. в азотной)



Это важный признак, указывающий на Pb^{2+} !



PbO_2 – более сильный окислитель, чем перманганат:



PbI_2

Успехов!