Свинец

группа:
ХЕМО-01-17

Левина Ю.В.

Свинец

Свинец — простое вещество, металл, химический элемент IV группы таблицы Менделеева. Электронная формула $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$

Обозначается Pb (Plumbum, плюмбум). Латинское название является производным от «plumber», которое переводится как «водопроводчик».

атомный номер 82, атомная масса 207,2, на валентном уровне 4 электрона $6s^2\ 6p^2$

В чистом виде вещество имеет серебристый, слегка синеватый оттенок.

Изотопы:

- ✔ Стабильные: ^{204}Pb (1,48%), ^{206}Pb (23,6%), ^{207}Pb (22,6%) и ^{208}Pb (52,3%)
- ✔ Радиоактивные: ^{210}Pb, ^{211}Pb, ^{212}Pb и ^{214}Pb.

Кроме того, получено более десяти искусственных радиоактивных изотопов свинца.

- широко распространен;
- легко добывать ;
- легко плавится и обрабатывается;
- устойчив к коррозии.

Свинец входит в состав более чем 80 минералов

- Важнейшие из них:

 галенит PbS,

 церуссит $PbCO_3$,

 англезит $PbSO_4$;

- более сложные — тиллит $PbSnS_2$ и бетехтинит $Pb_2(Cu,Fe)_{21}S_{15}$,
- сульфосоли свинца — джемсонит $FePb_4Sn_6S_{14}$, буланжерит $Pb_5Sb_4S_{11}$.
- Всегда содержится в рудах урана и тория, имея часто радиогенную природу.
- В природных условиях часто образует крупные залежи свинцово-цинковых или полиметаллических руд (Холоднинское, Забайкалье);
- галенит часто встречается и в месторождениях других металлов:

 колчеданно-полиметаллических (Южный и Средний Урал),

 медно-никелевых (Норильск),

 урановых (Казахстан),

 золоторудных и др.

 Сульфосоли обычно встречаются в низкотемпературных гидротермальных месторождениях с сурьмой, мышьяком, а также в золоторудных месторождениях (Дарасун, Забайкалье).

Физические свойства

- Свинец

- имеет низкую теплопроводность, она составляет 35,1 Вт/(м·К), при температуре 0 °С;
- кристаллическая решётка кубическая гранецентрированная (a=0,49389 нм);
- Атомный радиус свинца 0,175 нм;
- Металл мягкий, режется ножом, легко царапается ногтем.;
- На поверхности он покрыт плёнкой оксидов;
- при разрезании открывается блестящая поверхность, которая на воздухе со временем тускнеет.;
- Температура плавления 600,61 К (327,46 °С);
- кипит при 2022 К (1749 °С);
- теплоёмкость Ср° 26,65 Дж/(моль•К);
- Свинец диамагнитен, при 7,18 К становится сверхпроводником;
- Относится к группе тяжёлых металлов; его плотность — 11,3415 г/см^3 (при +20 °С).

Изменение плотности свинца в зависимости от температуры

Температура, °С	Плотность, г/см^3
327,6	10,686
450	10,536
650	10,302
850	10,078

Получение

Пирометаллургия

Пирометаллургия — это совокупность процессов получения и очистки металлов и металлических сплавов, протекающих при высоких температурах.

Гидрометаллургия

Гидрометаллургия — совокупность так называемых мокрых процессов получения металлов, протекающих при невысоких температурах.

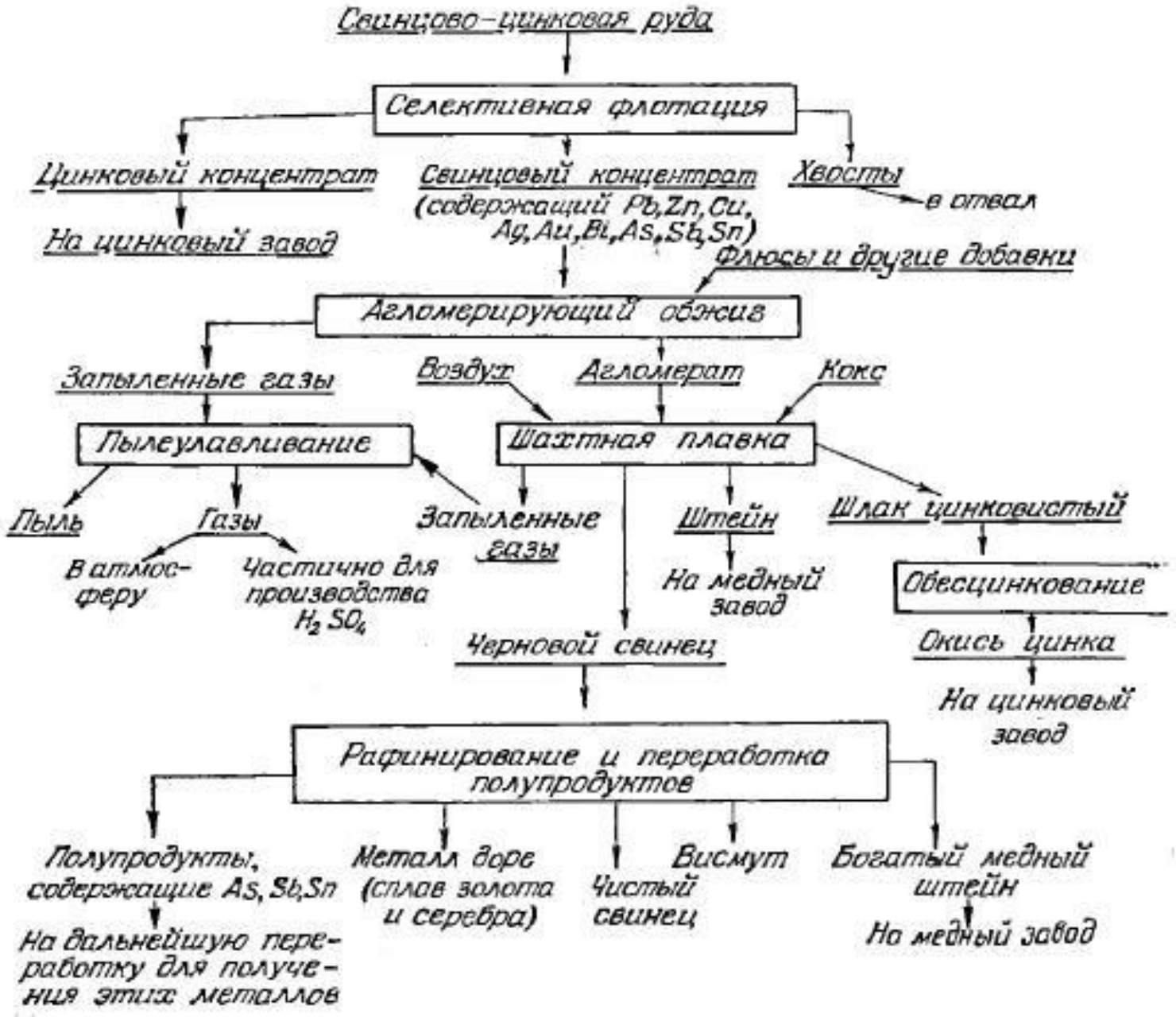

Рис. 2. Схема получения свинца методом шахтной восстановительной плавки при комплексном использовании ценных составляющих свинцового концентрата

Восстановительная плавка — это метод получения свинца из предварительно обожженного и спеченного концентрата, проплавляемого в шахтной печи.
Сульфидный свинцовый концентрат, полученный после обогащения соответствующих руд (рис.2), смешивают с флюсами и подвергают окислительному обжигу.
При обжиге сульфид свинца превращается в окись свинца по реакции

$PbS + 1{,}5O_2 = PbO + SO_2$.

Плавку агломерата в шахтной печи проводят при восстановительной атмосфере, т. е. при содержании в печных газах достаточного количества окиси углерода, энергично восстанавливающей свинец из окисленной формы:

$PbO + CO = Pb + CO_2$.

Глет PbO частично восстанавливается также и углеродом топлива. Восстановительная плавка применима для бедных и богатых концентратов и в настоящее время является основным методом получения свинца.

- Из всех способов осуществления реакционной свинцовой плавки электротермический дает наилучшие технико-экономические показатели.

  Осадительной плавкой получали свинец непосредственно из сырой сульфидной руды, без предварительного обжига. Принцип осадительной плавки заключается в том, что металлы, обладающие большим химическим сродством к сере, способны вытеснять свинец из сульфида свинца, а сами, соединяясь с серой, превращаются в сульфиды по реакции

$$PbS + Me = Pb = MeS.$$

Основная реакция этого способа свинцовой плавки — вытеснение свинца из его сульфида металлическим железом:

$$PbS + Fe \Leftrightarrow FeS + Pb.$$

Эта реакция была изучена акад. Г.Г. Уразовым с сотрудниками.
Реакция протекает слева направо не полностью и относится к реакциям обратимым.
При осадительной плавке на практике встречаются серьезные затруднения.
Раньше осадительную плавку применяли в США и Германии. В России по этому способу получали свинец на Урале, практика процесса описана М.Ф. Ортиным и Г.Г. Уразовым.
Осадительная плавка нигде не применяется. Но реакцией осаждения свинца пользуются многие свинцовые заводы.
Так как полного удаления серы при обжиге достичь невозможно, то при шахтной плавке свинцового агломерата добавляют немного железного скрапа и тем самым повышают извлечение свинца в черновой металл.

Химические свойства

- Степень окисления +2 и +4.
- Свинец сравнительно мало химически активен.
- На воздухе свинец довольно быстро покрывается тонкой плёнкой оксида, предохраняющей его от дальнейшего окисления.
- С кислородом образует ряд оксидов Pb_2O, PbO, PbO_2, Pb_3O_4 и Pb_2O_3.
- Хорошо реагирует с азотной и уксусной кислотами, растворами щелочей, не взаимодействует с соляной и серной кислотами.
- При нагревании свинец взаимодействует с галогенами, серой, селеном, таллием.
- Азид свинца $Pb(N_3)_2$ разлагается при нагревании или ударе со взрывом.
- Соединения свинца токсичны, ПДК 0,01 мг/м^3.

Если опустить в подкисленный раствор ацетата свинца цинковую палочку, свинец выделяется на ней в виде пушистого налета из мелких кристалликов, имеющего старинного название «сатурнова дерева». Если затормозить реакцию, обернув цинк фильтровальной бумагой, вырастают более крупные кристаллы свинца.

- Наиболее типична для свинца степень окисления +2; соединения свинца(IV) значительно менее устойчивы. В разбавленных соляной и серной кислотах свинец практически не растворяется, в том числе из-за образования на поверхности нерастворимой пленки хлорида или сульфата. С крепкой серной кислотой (при концентрации более 80%) свинец реагирует с образованием растворимого гидросульфата $Pb(HSO_4)_2$, а в горячей концентрированной соляной кислоте растворение сопровождается образованием комплексного хлорида H_4PbCl_6. Разбавленной азотной кислотой свинец легко окисляется:

- **$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O$**

В присутствии кислорода свинец растворяется также в ряде органических кислот. При действии уксусной кислоты образуется легкорастворимый ацетат $Pb(CH_2COO)_2$ (старинное название – «свинцовый сахар»). Свинец заметно растворим также в муравьиной, лимонной и винной кислотах. Растворимость свинца в органических кислотах могло раньше приводить к отравлениям, если пищу готовили в посуде, луженной или паянной свинцовым припоем. Растворимые соли свинца (нитрат и ацетат) в воде гидролизуются:

$$\mathbf{Pb(NO_3)_2 + H_2O = Pb(OH)NO_3 + HNO_3}$$

Взвесь основного ацетата свинца («свинцовая примочка») имеет ограниченное медицинское применение в качестве наружного вяжущего средства.

При нагревании свинец реагирует с кислородом, серой и галогенами. Так, в реакции с хлором образуется тетрахлорид $PbCl_4$ – желтая жидкость, дымящая на воздухе из-за гидролиза, а при нагревании разлагающаяся на $PbCl_2$ и Cl_2.

Тонкоизмельченный свинец обладает пирофорными свойствами – вспыхивает на воздухе. При продолжительном нагревании расплавленного свинца он постепенно переходит сначала в желтый оксид PbO (свинцовый глет), а затем (при хорошем доступе воздуха) – в красный сурик Pb3O4 или $2PbO \cdot PbO_2$. Это соединение можно рассматривать также как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты $Pb_2[PbO_4]$. С помощью сильных окислителей, например, хлорной извести, соединения свинца(II) можно окислить до диоксида:

$$\mathbf{Pb(CH_3COO)_2 + Ca(ClO)Cl + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH}$$

Диоксид свинца – сильный окислитель. Струя сероводорода, направленная на сухой диоксид, загорается; концентрированная соляная кислота окисляется им до хлора:

$$\mathbf{PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + H_2O}$$

Органические производные свинца – бесцветные очень ядовитые жидкости. Один из методов их синтеза – действие алкилгалогенидов на сплав свинца с натрием:

$$\mathbf{4C_2H_5Cl + 4PbNa = (C_2H_5)4Pb + 4NaCl + 3Pb}$$

Действием газообразного HCl можно отщеплять от тетразамещенных свинца один алкильный радикал за другим, заменяя их на хлор. Соединения R4Pb разлагаются при нагревании с образованием тонкой пленки чистого металла. Такое разложение тетраметилсвинца было использовано для определения времени жизни свободных радикалов. Тетраэтилсвинец – антидетонатор моторного топлива.

•Соли двухвалентного свинца реагируют со щелочами, образуя почти нерастворимый гидроксид свинца:

$Pb^{2+} + 2\ OH^- = Pb(OH)_2$

•При избытке щёлочи гидроксид растворяется:

$Pb(OH)_2 + 2\ OH^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$

•Реагирует со щелочами и кислотами:

$Pb + 2\ NaOH + 2H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2\uparrow$

$Pb + 4\ HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\ NO_2\uparrow + 2\ H_2O$

$Pb + 2\ HCl = PbCl_2 + H_2\uparrow$

Применение

- В свинцовых батареях, резервных источниках тока.
- Для получения сплавов свинца для изготовления стрелковых пуль, шрапнели, подшипников и фигурного литья; проводов, кабелей и оболочек к ним; химически стойких труб и оборудования для химических производств; типографских шрифтов, припоев в электротехнике, домашней утвари.
- В строительстве — как изолятор, уплотнитель швов и стыков фундаментов, в том числе сейсмостойких.
- Как детонатор взрывчатых веществ, а также для получения взрывчатых веществ.
- В производстве реагентов для обогащения руд.
- Теллурид свинца применяется в термоэлектрических холодильниках и термоэлектрогенераторах.
- Для получения пигментов и красок, использующихся в стекольной, бумажной и текстильной индустрии; в производстве фарфора и керамики, шпатлевки и цемента; в гравировке, литографии, окраске рогов.
- Добавки свинца в хрусталь и оптическое стекло увеличивают их показатель преломления.
- Соли мышьяковистой и мышьяковой кислоты востребованы в сельском хозяйстве как инсектициды.
- Хлорид свинца применяется в медицине и ветеринарии как наружная мазь против опухолей.
- В спичечном производстве.
- Как поглотитель γ- и рентгеновского излучения в атомных реакторах, рентгенустановках, других приборах, связанных с излучением, в защищающих от рентгеновских лучей фартуках; в контейнерах для хранения и транспортировки радиоактивных материалов.

- Как поглотитель γ- и рентгеновского излучения в атомных реакторах, рентгенустановках, других приборах, связанных с излучением, в защищающих от рентгеновских лучей фартуках; в контейнерах для хранения и транспортировки радиоактивных материалов.
- Тетраэтилсвинец долгое время использовался как присадка к бензину для увеличения его октанового числа.
- Изотопы свинца применяются в геологии для определения возраста горных пород.
- В производстве полупроводниковых материалов.
- В аналитической химии сульфид свинца применяется для обнаружения ионов свинца, ацетат свинца — сероводорода; хромат свинца — как окислитель; стандарт-титр «Свинец» — для метрологической аттестации приборов и определения содержания ионов свинца в растворах.
- Для свинцовых пломб на товарных складах и приборах.

Воздействие свинца на человеческий организм

Свинец токсичен для человека, так же, как и его производные.

Особенно опасны водорастворимые и летучие соединения, такие как ацетат свинца и тетраэтилсвинец. Отравление свинцом происходит, чаще всего, в результате регулярного вдыхания пыли, копоти, паров, содержащих частички свинца (например, частички и пары краски во время ремонта), а также вследствие нарушения мер безопасности на производствах.
Попадая в организм, свинец накапливается в мозге, печени, почках, костях, приводя к хронической интоксикации, обнаруживается в крови в повышенной концентрации.

Отравления особенно опасны у детей до 5 лет, так как вызывают замедление умственного развития и хронические заболевания мозга.

Отравления приводят к нарушению обмена веществ, поражению нервной системы, параличу кистей и пальцев, атрофии мышц. При хроническом отравлении развиваются болезни печени, почек, сердечно-сосудистой и эндокринной системы, ухудшающийся иммунитет ведет к частым общим заболеваниям.

Симптомами острого отравления являются: боль в желудке и суставах, судороги, обмороки.