

# 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

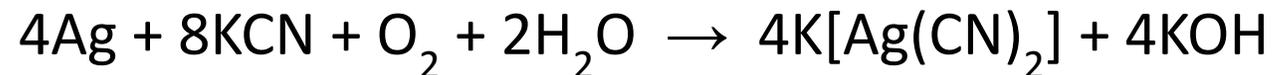
- Драгоценный металл
- Электротехника – провода, схемы, контакты, покрытия катодов. Серебро обладает еще большей электропроводностью и инертностью чем медь.
- Катализаторы: окисление этилена в этиленоксид, дегидрирование спиртов в альдегиды. Применение ограничено из-за дороговизны.
- Медицина: мощный 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  $\text{Ag}_2\text{S}$  (аргентит, редкий), примесь в медных и свинцовых рудах.

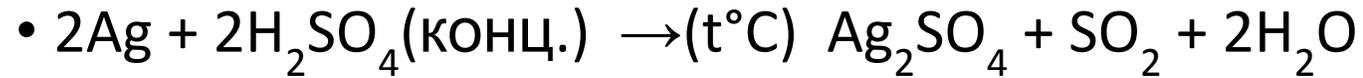
- Цианидное выщелачивание:



# Хим. свойства $\text{Ag}^0$

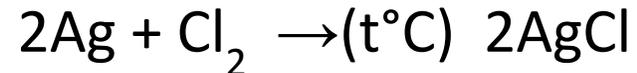
- Правее водорода (и меди) в ряду напряжений.  
В кислотах-неокислителях и щелочах не растворяется.
- Но:
  - 1) см.цианидное выщелачивание – растворяется, т.к. образуется устойчивый цианидный комплекс + воздух как окислитель
  - 2)  $2\text{Ag} + 4\text{HI}(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{H}[\text{AgI}_2] + \text{H}_2$  (по аналогии с растворением меди в  $\text{HCl}(\text{конц.})$ ).  
В  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  серебро растворяется только на воздухе.
- Серебро пассивируется конц. серной кислотой (образуется пленка  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ )
- $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  (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 $\text{Ag}^0$

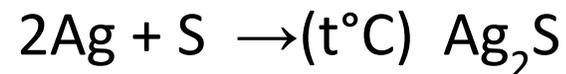


- Взаимодействие с простыми веществами:

с  $\text{O}_2$  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 $\text{Ag}^{+1}$

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

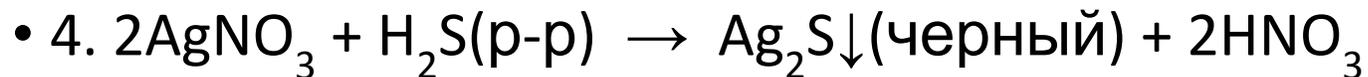
# ХИМ. СВОЙСТВА $\text{Ag}^{+1}$

Многообразиие осадков:



$\text{AgCl}$  – белый «белый творожистый»,  $\text{AgBr}$  – светло-желтый («кремовый»).

На свету постепенно темнеют.



## Silver halides

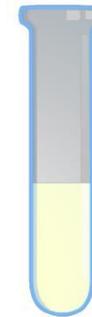
The different silver halide precipitates can be distinguished by their differing colours.

chloride



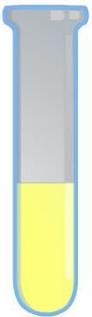
white  $\text{AgCl}$  precipitate

bromide

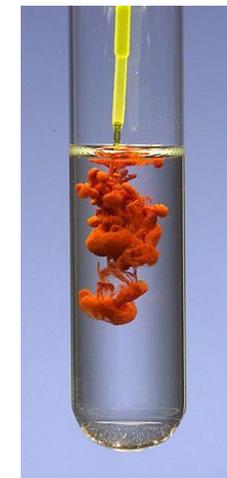


cream  $\text{AgBr}$  precipitate

iodide



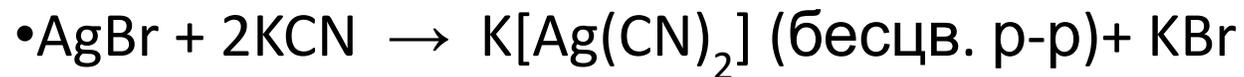
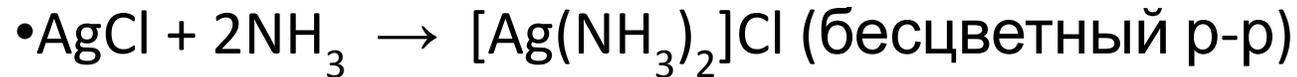
yellow  $\text{AgI}$  precipitate



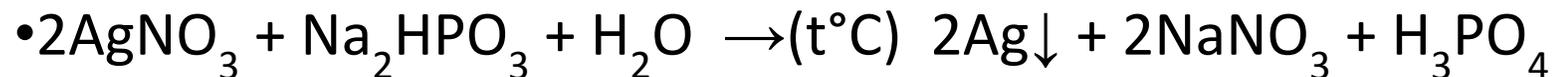
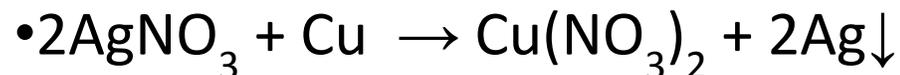
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

# ХИМ. СВОЙСТВА $\text{Ag}^{+1}$

Растворение осадков за счет комплексообразования:

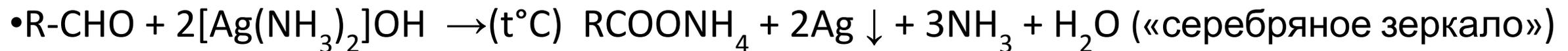


Окислительные свойства :



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 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ .



# Серебро. Высокие степени окисления

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



- $2\text{Ag} + \text{O}_3 \rightarrow$  (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

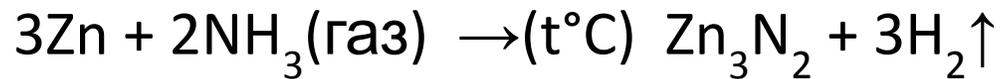
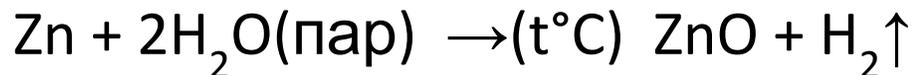
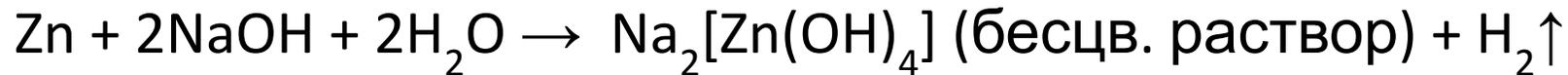
- Около 50% всего потребления – антикоррозионные покрытия (оцинковка) для стали, меди и других металлов/сплавов
- Аккумуляторы и химические источники тока
- Сплавы цинка – бронза, латунь, легкие сплавы с магнием и алюминием
- Медицинские антисептики (ZnO, “пиритион цинка” и т.п.)

# 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 $Zn^0$

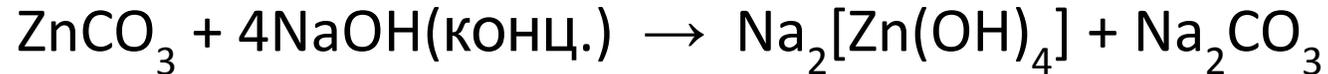
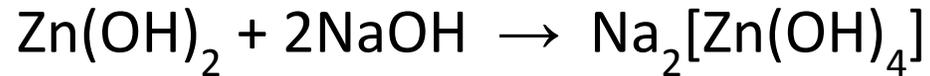
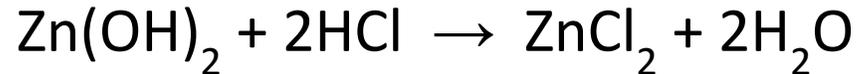
- Левее водорода в ряду напряжений металлов. Довольно активный металл.
- Растворяется в кислотах и щелочах:



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

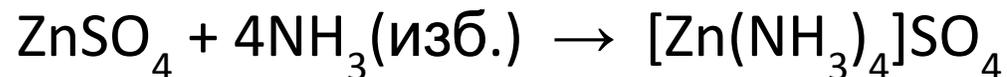
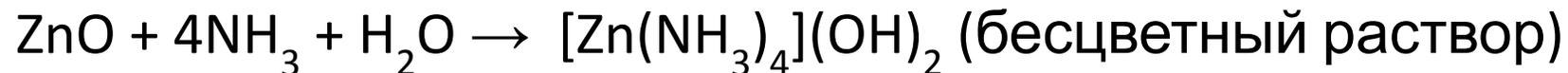
# ХИМ. СВОЙСТВА $Zn^{+2}$

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



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

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

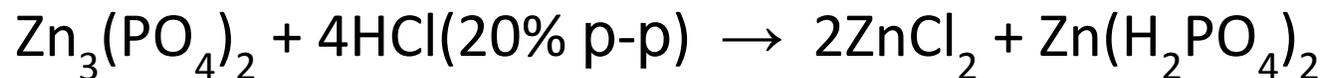
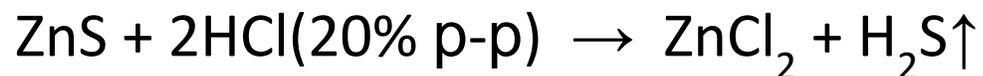


# ХИМ. СВОЙСТВА $Zn^{+2}$

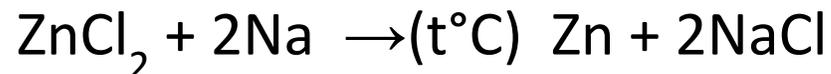
Примеры осадков:

- 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.

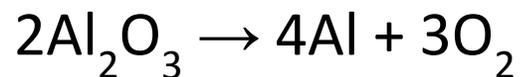
- Положение в Периодической системе: IIIA группа, 3-й период
- Электронная конфигурация:  $[\text{Ne}]3s^23p^1$  (p-элемент!)
- Степень окисления: +3
- Несмотря на чрезвычайную распространенность в природе, был открыт только в 19 веке (слишком активен).
- Лат. «alumen» – название квасцов, одного из характерных 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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолиты) для улавливания воды, нанесения катализаторов
- Катализаторы:  $\text{AlCl}_3$  – алкилирование и ацилирование,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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,  $\text{LiAlH}_4$ .

# 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве криолита ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ )



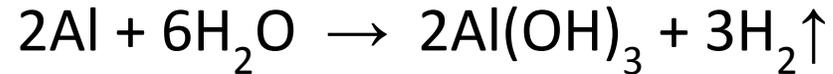
$$T_{\text{пл}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2000^\circ\text{C}$$

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

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

# Хим. свойства Al<sup>0</sup>

- 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<sup>+3</sup>.

# 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:  $\text{PbCO}_3$  (церуссит),  $\text{PbCrO}_4$  (крокоит),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик),  $\text{PbMoO}_4$  (вильфенит) и т.д.

# Хим. свойства Pb<sup>0</sup>

- Малоактивный металл. В ряду напряжений – близко к водороду (левее).
- Пассивируется растворами HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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:
- $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{PbSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Pb} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{O}_4$                        $2\text{Pb} + \text{O}_2 \xrightarrow{t > 600^\circ\text{C}} 2\text{PbO}$

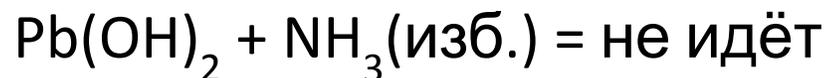
# ХИМ. СВОЙСТВА $\text{Pb}^{+2}$

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

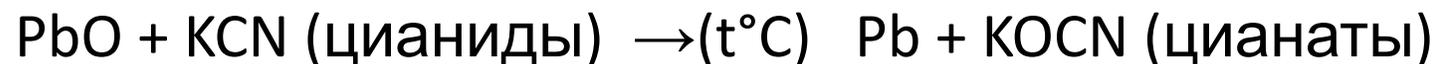
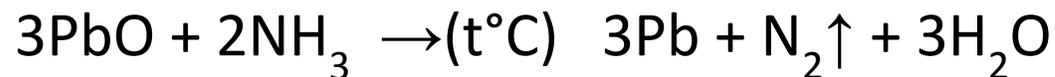
Для  $\text{PbO}$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  – все реакции, характерные для амфотерных соединений. Растворы солей – бесцветные.

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

- Аммиачного комплекса в водном растворе нет:



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



# ХИМ. СВОЙСТВА $\text{Pb}^{+2}$

Характерные осадки:



$\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  – белые осадки.

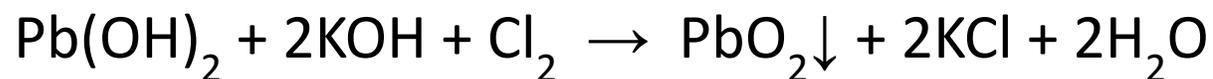


$\text{PbS}$  не растворяется в разбавленных кислотах (в т.ч. в азотной)

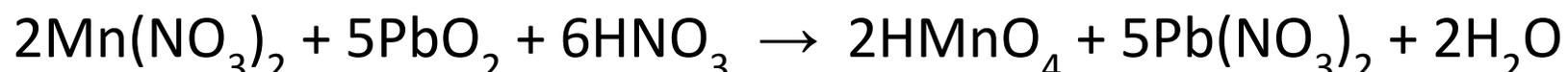


$\text{PbS}$  (черный осадок) +  $4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$  (белый осадок) +  $4\text{H}_2\text{O}$

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



$\text{PbO}_2$  – более сильный окислитель, чем перманганат:



$\text{PbI}_2$

**Успехов!**