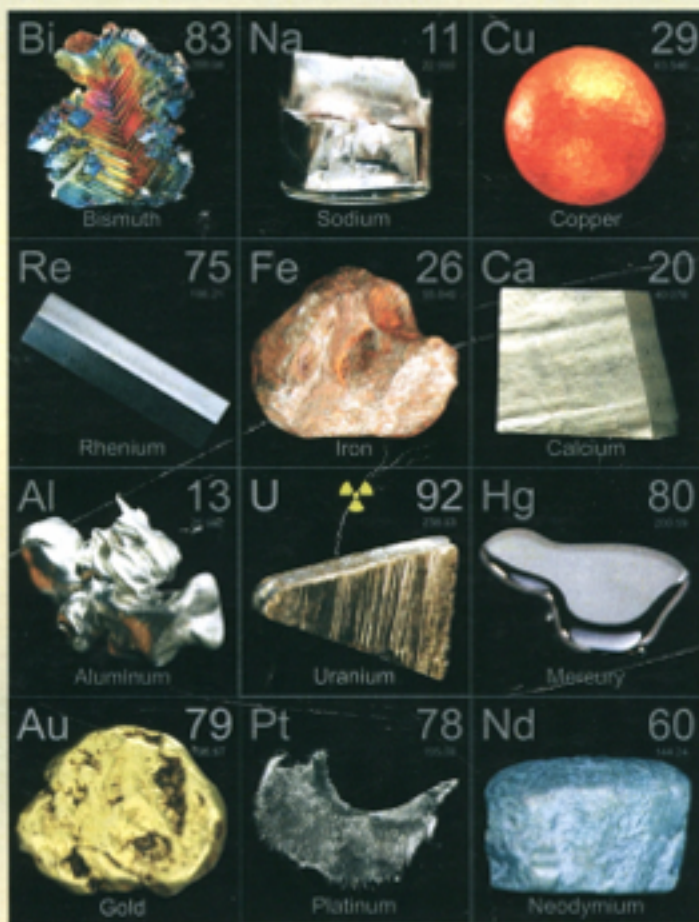


24.1273

Ф503

ФИЗИКО-ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ И ИХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФБГОУ ВПО «УДМУРТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
БИОЛОГО-ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ**

**ФИЗИКО - ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ
И ИХ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Ижевск – 2014

ББК 24.115.1 Я 73
УДК 546.3(075.8)
Ф 503

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советам УДГУ

Рецензент: доктор химических наук, профессор *В.И. Корнев*

Составитель - кандидат химических наук, профессор *Л.Л Макарова*

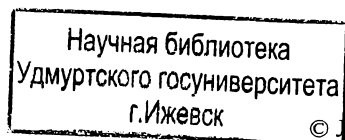
Ф 503 Физико-химия металлов и их бинарных соединений: Курс лекций / сост. Л.Л. Макарова. – ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», Ижевск, 2014. – 124 с.

Учебное методическое пособие представляет собой курс лекций по дисциплине “Физико – химия металлов и их бинарных соединений”. В пособии приведены особенности строения атомов металлов в свете периодического закона Д.И. Менделеева, общие физические и химические свойства металлов, выделены разделы по свойствам s-металлов, p, -d, -f – металлов.

Адресовано бакалаврам физико-энергетического факультета специальности “Химия, физика и механика новых материалов”, будет полезно для студентов других вузов и специальностей, изучающих химию

ББК 24.115.1 Я 73
УДК 546.3(075.8)

929751



© Л. Л Макарова, сост.,2014
© ФГБОУ ВПО «Удмуртский
государственный университет», 2014

Содержание

Предисловие.....	5
Периодический закон и его роль в науке о металлах.....	6
Особенности строения атомов металла.....	7
Агрегатные состояния.....	12
Пространственная кристаллическая решетка.....	13
Строение металлов и металлическая связь.....	15
Общие свойства металлов.....	17
Сплавы.....	23
Электропроводность.....	25
Теплопроводность.....	27
Механические свойства металлов.....	29
Оптические свойства металлов.....	32
Магнитные свойства металлов.....	33
Химические свойства металлов.....	35
Восстановительная способность.....	35
Окислительно-восстановительные процессы.....	36
Электрохимический ряд напряжений.....	36
Типы химических реакций металлов.....	38
Комплексные соединения металлов.....	41
Коррозия металлов и сплавов.....	43
Типы коррозии.....	43
Виды коррозионного разрушения.....	50
Зависимость коррозии от разных факторов.....	51
Методы защиты от коррозии.....	52
s-металлы.....	52
Металлы главной подгруппы второй группы(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra).....	57
p-металлы.....	64
d-металлы.....	72
Свойства 3d-металлов.....	75
Получение 3d-металлов.....	76
Свойства 4d – 5d – металлов.....	77
Соединения железа.....	87
Кобальт и его соединения.....	90
Никель и его соединения.....	91

Платиновые металлы.....	91
Медь и её соединения.....	92
Соединения серебра.....	95
Соединения золота.....	96
Соединения цинка.....	97
Соединения ртути.....	98
Металлы триады железа(Fe,Co,Ni).....	99
Соединения кобальта(II).....	101
Оксид кобальта(II) CoO.....	102
Применение CoO.....	103
Металлохимия.....	104
Соли кислородосодержащих кислот.....	105
Никель и его соединения.....	105
Применение.....	107
Медь.....	108
Физические свойства меди.....	109
Химические свойства меди и её соединений.....	109
Применение.....	110
Цинк.....	112
Физические и химические свойства цинка и его соединений.....	113
Соединения цинка(II).....	115
f-металлы.....	115
Коротко о главном.....	119
Используемая литература.....	120

Предисловие

В основе учебно-методического пособия – семестровый курс лекций для бакалавров физиков специальности “Химия, физика и механика новых материалов”. В настоящем пособии рассмотрены физические и химические свойства металлов, методы их получения и сферы применения. В зависимости от конфигурации валентных электронов металлы подразделяют на 4 группы: S-металлы(переходные металлы) и f-металлы (лантаноиды и актиноиды).

Благодаря сходству в электронной конфигурации металлы в каждой группе обладают многими похожими свойствами. Поэтому в учебном пособии материал расположен по этим группам металлов.

Продолжением настоящего пособия является учебно-методическое пособие для самостоятельной работы студентов, где приведены номенклатура, химические и физические свойства бинарных соединений металлов, способы их получения, применение.

Эта вторая часть курса проводится в интерактивной форме – в форме ролевой игры “Лектор-студенты”. Каждый студент проводит занятие(читает лекцию) по одному виду бинарных соединений металлов. Это задание студент получает в начале семестра, а проводит занятие в конце семестра после написания реферата-конспекта и индивидуальной консультации с преподавателем.

Периодический закон и его роль в науке о металлах

В постоянно растущем мире химических элементов неизменными остаются два полюса, две противоположности. Взгляните на таблицу периодической системы Д.И. Менделеева. В ней представлены химические антиподы: металлы и неметаллы. В правом верхнем углу находятся неметаллы, возглавляемые фтором, а в левом нижнем виден символ самого металлического из металлов – франция. Ближе к середине таблицы располагаются элементы, в свойствах которых противоположности как бы сглаживаются. Здесь уже труднее различить, где металл, а где неметалл, лишь условно линия, разделяющая их, проходит от 5 до 85 элемента

Однако периодический закон даёт те принципы, которые позволяют досконально разобраться в лабиринте из более сотни элементов, даже, если некоторые из них существуют только в виде десятка – другого атомов.

Постепенно в течение веков кропотливым трудом и изобретательными экспериментами исследователи устанавливали те основы, которые сейчас нам кажутся очевидными и незыблемыми. Не сразу сложилось и то понятие, которое обозначается словом “металл”. По мере совершенствования общества, роста потребностей людей, развития науки и техники усложнялся комплекс свойств, которые вкладывались в понятие “металл” и “металлургия”. Сейчас слово “металл” ассоциируется в нашем представлении с чем – то твёрдым, звенящим, блестящим. Если чуть напрячь память, то к этому добавляется способность проводить теплоту и электричество. Другой смысл становится непонятным при выяснении способности таких веществ вступать в реакции с другим.

Сначала металлов было известно немного - всего 7. Три из них стали известны человечеству сразу, потому что встречались в виде самородков: тяжёлая массивная медь, блестящее, немеркнувшее серебро и золото, блеском своим напоминающее Луну. Четыре других – железо, ртуть, свинец и олово – добыты из руд, после того, как люди научились использовать огонь для их переработки. Правда, главное из них – железо – как большую редкость сложно встретить и в самородном состоянии, причём чаще всего это осколки метеоритов.

С течением времени число металлов росло. К XVIII столетию их уже насчитывалось 24, а к времени открытия Периодического закона (1869 г.) они составляли большинство (48 из 63) известных элементов. Этот приоритет сохраняется и поныне: 83 металла из 105 известных элементов. К середине XVIII в. назрела необходимость как-то систематизировать накопленные данные о химических веществах. Интересные предло-

жения были выдвинуты французским учёным А. Лавуазье (в 1789 г. издал книгу “Элементарный курс химии”); И. Деберейнер – теорию триад; английский исследователь Дж. Ньюлендс - теорию “Земная спираль”. В 1869 г. приведена периодическая классификация элементов Д.И. Менделеевым, а в Германии Лотар Мейер тоже взял за основу атомную массу элемента и составил свою таблицу элементов. Историки установили, что первоначальный набросок периодической системы помечен Менделеевым Д.И. 1 марта 1869 г.

Современная формулировка периодического закона: *“Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов”*.

Электронная конфигурация атома зависит от распределения электронов по различным орбиталиям. Порядок заполнения уровней и подуровней следующий: 1s, 2s, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 5d¹, 4f, 5d²⁻¹⁰, 6p, 7s, 6d¹, 5f, 6d² ...

Особенности строения атомов металла

Периодический закон и особенно его трактовка на основе внутренней структуры атомов позволили подойти к разделению элементов на металлы и неметаллы с этой точки зрения: ведь их атомы должны принципиально отличаться.

Во – первых, строение внешней электронной оболочки. Каждый период (кроме первого) начинается металлом и кончается благородным газом. Начало периода – это начало заполнения нового слоя. Соответственно, у атомов металлов небольшое число электронов на внешнем уровне – как правило, от 1 до 3-х. Исключения составляют: германий, олово, свинец (по 4 электрона); сурьма и висмут (по 5 электронов); полоний (6 электронов). Они расположены в больших периодах на самой границе условного деления Me – HeMe. Принадлежность германия к металлам довольно сомнительна. Отнесение элемента к металлам или неметаллам в ряде случаев затруднительно.

Во – вторых, стремление к образованию устойчивой внешней конфигурации у атомов элементов, относимых к категориям металлов или неметаллов, проявляется по – разному. На внешнем уровне электронной структуры нейтрального атома не может быть более 8 электронов. У электронов, окружающих ядра атомов, существует 8 возможностей найти

энергетические состояния, которые лишь немногим отличались бы друг от друга. Девятый электрон в таком сочетании оказывается лишним и вынужден расположиться на другой орбите или перейти в другой слой, в состоянии с другой энергией.

Общее стремление элементов к образованию устойчивой внешней оболочки порождает у металлов стремление отдать электрон, а у неметаллов – дополнить свою структуру электронами.

В передаче электронов проявляется такое свойство, как валентность – способность атомов, вступая в соединение, образовывать определённое число новых общих электронных пар. Она измеряется числом таких пар, связывающих атом с атомами других элементов. При этом возможно проявление электровалентности (электроотрицательности) – свойства атома, вступая в соединение, отдавать или принимать определённое число электронов. Она измеряется числом электронов, отданных или принятых атомами при образовании соединения.

Мерой способности отдавать электрон является энергия ионизации. Еион. – энергия, которую надо затратить, чтобы отнять электрон от атома, выражается она в кДж/моль или ккал/г-атом (1ккал = 4,1868 кДж). Самую меньшую Еион. имеет франций, чуть больше – цезий (89 ккал/г-атом), а максимальную среди металлов – ртуть (240,5 ккал/г-атом). Для сравнения: у фтора она 402 ккал/г-атом; у благородного гелия самая большая – 2370 кДж/г-атом. С энергией ионизации тесно связан ионизационный потенциал Иион. – напряжение, которое надо приложить для удаления электрона из атомной системы (атома, иона, молекулы):

$$E_{\text{ион.}} = \bar{e} I_{\text{ион.}},$$

где \bar{e} – заряд электрона; $I_{\text{ион.}}$ – потенциал ионизации.

Ионизационный потенциал выражается в вольтах, он численно равен энергии ионизации, выраженной в электрон – вольтах (1эВ = 96,43 кДж/г-атом). Например, для водорода напряжение 13,6 В соответствует ионизационному потенциалу, а количество энергии 13,6 эВ – энергии ионизации водородного атома.

Чтобы оценить отношение атомов к электронам в металле сложного соединения, были предприняты попытки поиска величины, которая позволяла бы сравнивать между собой как металлы, так и неметаллы. Она была найдена, в 1932 г. Лайнус Полинг ввел представление об электроотрицательности – величине, характеризующей относительную способность

атомов в металле приобретать заряд вследствие смещения электронных пар, обуславливающих химическую связь. Абсолютную величину ее определить нельзя. Электроотрицательность (ЭО) – величина условная. Для одного из элементов она принимается за единицу, а затем с ним, как с эталоном, сравнивают аналогичные свойства других. Находят ее не путем измерений, а с помощью вычислений, исходя из энергий связей одинаковых атомов друг с другом (напр., А-А и В-В) и в соединениях типа А-В с другими атомами. Так Полинг получил шкалу ЭО. С тех пор прошло много времени, получены новые данные по энергиям связей и величины в шкале были пересчитаны. ЭО помогает составить хотя бы приблизительное представление о взаимодействии с электронами в химических соединениях и на этом основании определять его “степень металличности”.

Если соединить линией элементы с одинаковой ЭО, то получится ряд диагоналей. Переходя от одной диагонали к другой, мы будем приближаться к условной границе Ме – НеМе. Стремление удержать электрон для элементов, расположенных на этой границе, примерно такое же как и способность отдавать электрон. Поэтому они по химическим свойствам напоминают друг друга, хотя и могут по остальным признакам относиться одни к Ме, другие - к НеМе. Например, у бора общих свойств с кремнием не меньше, чем с алюминием, хотя один из них металл, а другой - неметалл. Если разность ЭО между элементами возрастает, то связи между ними будут носить всё более ионный характер.

Третье принципиальное отличие атомов металлов и неметаллов – заполнение внутренних оболочек электронами. По тому, на какой подуровень попадает электрон по сравнению с атомом предыдущего, элементы делятся на несколько типов.

В начале периода идёт заполнение низшего s-подуровня соответствующего слоя. Значит первые два элемента в каждом новом периоде – s-элементы. Далее должно идти заполнение p-орбиталей и, соответственно, можно ожидать появления p-элементов. Это справедливо для 3-х коротких периодов с первого по третий. Однако, далее, в четвертом периоде, 4p-орбиталь энергетически оказывается менее выгодной, чем оставшийся незаполненным в третьем периоде 3d-подуровень, и у последующих элементов электроны постепенно заполняют 3d-орбиталь. На ней может уместиться десять электронов, поэтому в четвертом периоде за s-элементом – Ca – идет десяток d-элементов, которые относятся к переходным металлам (с ростом заряда ядра появляющиеся электроны вместо внешних подуровней как бы переходят на внутренние). Наружная оболочка переходных элементов содержит всего один или два электрона. Со-

ответственно, по строению электронных оболочек атомов эти элементы – металлы.

Аналогичная ситуация наблюдается и в пятом периоде, где за 5s-элементом – Sr – следует десять 4d-переходных металлов. В шестом и в седьмом периодах еще большие осложнения. Здесь имеются элементы, у которых начинается заполнение как d-подуровня предвнешнего слоя, так и f-электронного подуровня предпредвнешнего слоя (третьего снаружи).

Переходные d-элементы начинаются в седьмом периоде с лантана (La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg), а в восьмом к ним пока относятся актиний (Ac), курчатовий (Cu) и недавно (в 80-е годы XX в.) полученный советскими исследователями 105 элемент, который авторы предложили назвать Нильсборий (Ns). Между лантаном и гафнием, а также между актинием и курчатовием находятся по 14 элементов, которые называются соответственно лантаноидами (или редкоземельными) и актиноидами (или трансурановыми). В электронной конфигурации их атомов происходит заполнение 4f и 5f – состояний, в которых как раз может разместиться по 14 электронов. Сходство лантаноидов друг с другом и актиноидов гораздо более сильное, чем у d-элементов: ведь заполняется 3й снаружи электронный слой, а внешний остаётся фактически без изменений, и число электронов в нем невелико – не более трёх. Изменение числа внутренних электронов мало влияет на поведение атомов этих элементов при химических реакциях. Ведь при любом p, d, - или f – заполнениях важно сохранение на внешней оболочке небольшого числа электронов. Именно этим объясняется, что большинство элементов – Me. Раз на внешней оболочке атома электронов мало, то тенденция атома к образованию устойчивой внешней оболочки проявляется в стремлении передать электроны. Именно так и можно определять Me с точки зрения строения их атомов. Теперь остается рассмотреть взаимодействие между ядром и электронами. Положительно заряженное ядро создает электрическое поле. На расстоянии ~10⁻⁸ см электронная плотность наибольшая, а затем уменьшается с расстоянием.

Каждый из электронов находится в поле действия заряда ядра и других электронов атома. Размер атома зависит от того, с какой силой стягивает ядро окружающие его электроны; этим можно объяснить некоторые свойства атома и его поведение в химических реакциях. На связь данного электрона с ядром влияет расстояние, количество электронов – соседей в слое и число электронных слоёв, расположенных ближе к ядру. На связь электронов внешнего слоя с ядром влияют размер атома и

строение внутренних электронных слоёв. Атомные радиусы закономерно изменяются по периодам. Самый большой атом у щелочных металлов. Затем атом постоянно уменьшается. Это объясняется тем, что заряд ядра от элемента к элементу увеличивается, а число электронных слоёв в периоде неизменно. Возрастание заряда ядра при неизменности числа слоёв элементов приводит к тому, что положительный заряд компенсируется не полностью. Тогда у атома проявляется стремление к присоединению дополнительных элементов, т.к. в этом случае устойчивость отрицательного иона больше, чем атома. Особенно четко это проявляется в конце периода. При увеличении числа электронов на внешнем уровне возрастает их связь с ядром. При увеличении порядкового номера элемента от щелочных металлов к галогенам радиус атома уменьшается. Однако при переходе от галогенов к благородным газам размер атома увеличивается. На внешней оболочке атома благородных газов находится 8 электронов. Такая заполненная конфигурация отличается устойчивостью. Она удачно противостоит как сжатию под действием иона ядра, так и взаимодействию компонентов при химических реакциях. Электронная плотность, изменяющаяся с расстоянием от ядра, максимальна как раз на том расстоянии от ядра, где находится оболочка из восьми электронов.

Следующий за благородным газом – щелочной металл. В новом слое он имеет один электрон, который экранирован внутренними электронами и установленным октетом. Не удивительно поэтому, что один и даже два электрона легко отделяются от атомов щелочных металлов. Особенность строения d-элементов отражается на размере их атома. На последнем энергетическом уровне у них одинаковое число электронов, и на протяжении периода сохраняется одно и то же число электронных слоёв. Увеличивается лишь число внутренних электронов предвнешнего слоя. Возрастание заряда ядра и соответственно усиление электрического поля полностью компенсируется эффектом экранирования. Поэтому радиусы атомов переходных элементов меняются незначительно в сторону уменьшения.

У лантаноидов дополняется третий снаружи слой и сохраняется неизменным как внешний так и предвнешний. Увеличивается сила притяжения между ядром и электронами 4f-подуровня. Усиление поля заряда ядра здесь преобладает над экранированием. Вследствие этого размеры атомов этих элементов не только не увеличиваются, но даже уменьшаются. Этот эффект называется «лантаноидное сжатие». Оно сказывается на размерах и свойствах следующих элементов. После лантаноидов идет третий по счету в периодической системе ряд переходных d-элементов.

Их размеры почти неизменны по сравнению с предыдущими элементами в группе.

Агрегатные состояния

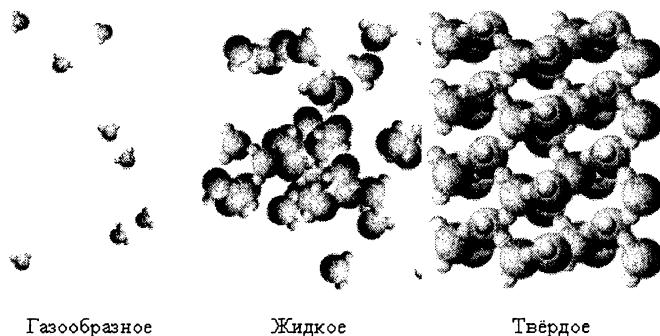


Рис. 1. Разные агрегатные состояния вещества

При охлаждении газообразного вещества кинетическая энергия частиц снижается, скорость становится меньше, они сближаются, возрастает их взаимодействие. Наступает момент, когда межмолекулярные (или межатомные) силы вызывают соприкосновение частиц. Возникает жидкое, а при дальнейшем охлаждении и твердое агрегатное состояние. (рис.1).

В твердом теле диффузия частиц затруднена, они в основном совершают колебательное движение относительно положения равновесия. Может возникнуть аморфная структура, во многом сходная с жидким состоянием. Аморфные вещества (стекло, вар) можно рассматривать как вязкие жидкости, которые различаются степенью податливости. Определённой температуры плавления они не имеют. Кристаллические же вещества плавятся при вполне определённой температуре, и в этой точке плавления резко меняют свои свойства. Металлы в твердом состоянии образуют кристаллическую структуру. Возникает упорядоченное расположение частиц, охватывающее практически всю массу – дальний порядок. Свойство твердого вещества определяется не только составом, но и структурой – типом кристаллической решетки. Она представляет собой упорядоченное взаимное расположение частиц в пространстве и характеризуются расстоянием между центрами, вокруг которых они совершают колебательное движение.

Пространственная кристаллическая решетка

Кристаллом является любое вещество, в котором имеется многократно повторяющееся пространственное расположение на протяжении многих сотен и тысяч атомов. Расположение атомов или ионов многократно повторяется вдоль любой прямой линии, хотя в разных направлениях оно различно. Именно такое расположение называется кристаллической решеткой. Наименьшая простейшая фигура такой решетки называется элементарной ячейкой. Существует очень много форм кристаллических решеток и элементарных ячеек. Этим занимается наука кристаллография. Укажем простейшие типы.

Большинство металлов и сплавов, по сравнению с другими твердыми телами отличаются значительной твердостью. Это возможно в тех случаях, когда атомы расположены самым тесным образом. Наиболее прочные связи будут в случае минимальных расстояний.

Мягким металлам (щелочные) соответствуют большие расстояния между атомами. Твердым (напр., Cr, Fe, Ni) – наименьшие. Если представить атомы в виде шаров, то минимум расстояния между атомами будет соответствовать плотнейшей упаковке этих шаров. Существуют два способа достигнуть этого. В первом основой является шестиугольник, получающийся тогда, когда один шар на плоскости окружен шестью другими, точно такими же. Второй ряд образован не из семи, а из трех соприкасающихся шаров, расположенных так, чтобы каждый шар - атом этого ряда – размещался непосредственно над центром одного из треугольников, образуемых шарами нижней плоскости. Третий ряд строится опять из семи шаров и т.д. Такое расположение называется гексагональной плотнейшей упаковкой(рис.2). В ней кристаллизуются такие металлы, как Zn, Mg, Be и др.

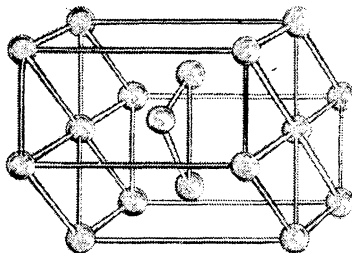


Рис. 2. Гексагональная плотнейшая упаковка

Вторая структура с плотнейшей упаковкой – это куб, у которого кроме восьми атомов в вершинах, размещены еще шесть атомов по одному в центре каждой из шести граней куба (похоже на игральный кубик, у которого на каждой грани по одному очку) (рис.3А).

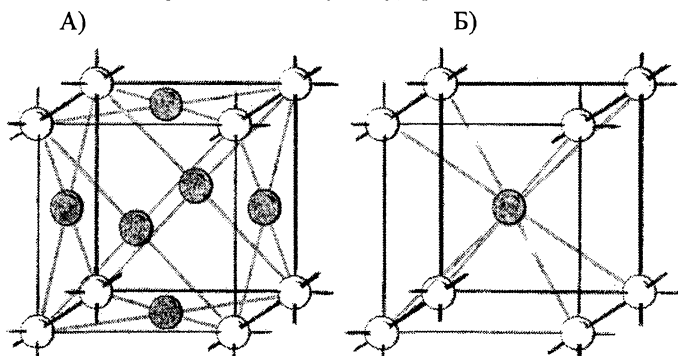


Рис. 3. Гранецентрированная плотнейшая упаковка

В ней кристаллизуются металлы: Cu, Ag, Pb, Al, Au, Pt.

Есть еще кубическая объемно-центрированная упаковка (рис.3Б) (Fe, Na, V, Ba). Это не самая плотная упаковка. Структура алмаза – Ge, серое Sn.

Некоторые металлы в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в разных типах решеток. Например, сходная с алмазом кристаллическая решетка олова возможна при $t < 13^\circ\text{C}$. При таких условиях четыре валентных электрона полностью ионизированы, и его атомы подобно углероду, имеют четыре ковалентные связи с соседями. Выше 13°C ионизация неполная, оторвавшиеся от атома электроны создают электронную среду, т.е. образуется металлическая связь, и возникает сложная объемно-центрированная тетрагональная структура с металлическими свойствами (белое Sn). Чтобы отличать разные образования одного и того же элемента, вводят обозначения: α , β , γ , δ и т.д. Так α -Sn – низкотемпературная неметаллическая модификация (серое олово); β -Sn – металлическая модификация (белое олово). Термическая аллотропия – полиморфизм часто бывает у переходных металлов. Например, α -Fe образуется при $t < 910^\circ\text{C}$, объемно-центрированная кубическая решетка; ферромагнетик. При $t = 910 - 1400^\circ\text{C}$ образуется γ -Fe с плотной гранецентрированной кубической решеткой. При $t > 1400^\circ\text{C}$ образуется δ -Fe, похоже на α -модификацию, но с другими параметрами кристаллической решетки. При $t = 769 - 910^\circ\text{C}$ получается β -Fe, сохраняет структуру α -Fe, но отличается тем, что α -ферромагнетик, а β -нет.

В реальных металлах расположение атомов далеко от идеального. Пределы прочности, определенные экспериментально, меньше в десятки тысяч раз, чем рассчитанные теоретически. Значит в кристаллах имеются определенные несовершенства, которые являются центрами нарушения идеальности построения кристаллической решетки. Дефекты кристаллической решетки: 1) атомы не неподвижны, а постоянно колеблются; 2) случайные примеси; 3) неправильное расположение атомов; 4) мозаичное, или блочное строение.

Строение металлов и металлическая связь

Сближение атомов до соприкосновения приводит к взаимному перекрыванию их внешних электронных оболочек. Значительные силы, обеспечивающие химическую связь между нейтральными атомами, возникают, когда начинают перекрываться электронные облака их валентных электронов. Явление перекрывания легко понять, если представить себе, что положительный заряд атома сконцентрирован в одной точке, которая окружена облаком отрицательного электричества. Плотность этого облака определяется вероятностью или временем нахождения электронов в данной точке. Когда электронные оболочки двух атомов начинают перекрываться, электроны каждого из них можно представить как общие, принадлежащие паре атомов или всей молекуле в целом. При этом квантованные подуровни электронов отдельных атомов объединяются в общую энергетическую зону. Таким образом в результате взаимодействия атомов энергетическая зона электронов в кристалле расширяется. Различие между отдельными уровнями в этой зоне может быть значительно меньше, чем в атоме, и у металлов составляют $10^{-20} - 10^{-23}$ эВ, тогда как в атоме порядка нескольких электрон-вольт. Соответственно, относительно свободно электроны в металле могут переходить с одного подуровня на другой, от одного атома к другому и перемещаться по всему кристаллу. Они беспрестанно двигаются в куске металла вокруг всех атомов, связывая их воедино.

Возникает своего рода электронная среда из отрицательных зарядов, в которую погружены ионы металлов. Эта отрицательная среда притягивает положительные ионы и обуславливает целостность куска металла. Эти силы огромны, т.к. число электронов велико. В 1 см^3 имеется 1022 свободных электронов. Формально каждому иону соответствует такое количество электронов, что в сумме получаются нейтральные атомы. Однако превращение иона в атом происходит очень редко. Скорость и

энергия электронов таковы, что они без присоединения к иону могут проходить более сотни межатомных расстояний. Поэтому в каждый момент число нейтральных атомов невелико и жизнь их недолговечна, от 10^{-14} до 10^{-11} секунд. Следовательно, можно заключить, что электроны ведут себя подобно частицам в газе – свободно двигаются по кристаллической решетке металла. Такое представление, зародившееся в начале XX века (Друде и Лоренц, 1900 г.) позволило ввести понятие об электронном газе. Это доказано экспериментально: при резкой остановке вращающегося куска металла, электроны двигаются по инерции, создавая ток в гальванометре.

В соответствии с современным учением металлы представляют собой твердые и кристаллические структуры, в которых в подвижном равновесии находятся атомы, положительные ионы и электронный газ (электронная жидкость, электронное море). Атомы и ионы расположены в узлах кристаллической решетки, причем нейтральных атомов мало, большинство - ионы. Электроны, подчиняясь законам квантовой теории, движутся в периодическом поле положительных зарядов (ионов).

Химическую связь частиц в металлах можно рассматривать в 2-х аспектах: 1) либо как взаимодействие положительно заряженных ионов с электронной средой; 2) либо с точки зрения взаимодействия каждого атома металла с его ближайшими соседями (эта идея развивается успешно Л. Полингом). Металлическая связь является не направленной. Это значит, что электронная плотность одинакова по всем направлениям от данного атома. В связи принимают участие только валентные электроны, поэтому в каждой группе периодической системы это число будет различно. В различных типах кристаллической решетки число соседей у атомов неодинаково. У щелочных металлов один, и только один электрон каждого атома сообщает кристаллу металлические свойства. Вынужденный “размазываться” между 14 соседями, он не может создать высокую электронную плотность. Щелочные металлы мягкие, легкоплавкие, их можно резать ножом.

Изложенный подход может быть применен и для других металлов. У щелочноземельных металлов сила связи в два раза больше, т.к. каждый атом для связи предоставляет два электрона. У металлов третьей группы в три раза сильнее и т.д. У переходных металлов в связи участвуют и d-электроны предвнешнего слоя. Например, в шестой группе у Cr, Mo, W в связи участвуют шесть электронов. Распределенные между соседними атомами, они создают высокую электронную плотность, и связи между атомами прочны. Эти металлы отличаются высокими температурами ки-

пения и плавления, повышенной прочностью и твердостью. Все металлы хорошо проводят электричество, теплоту, блестящие, пластичные, ковкие, твёрдые. Свойства объясняются на основе изложенных представлений о металлической структуре.

Общие свойства металлов

Итак, как уже было отмечено ранее, из всех известных химических элементов более 90 (т.е. почти 80% от общего числа элементов) являются металлами. В периодической системе элементы-металлы расположены в начале периодов (s – и некоторые p – элементы), а также в побочных подгруппах (все d – и f – элементы). В зависимости от конфигурации валентных электронов, металлы подразделяются на четыре группы:

1. s – металлы (щелочные и щелочноземельные);
2. p – металлы;
3. d – металлы (переходные металлы);
4. f – металлы (лантаноиды и актиноиды).

Благодаря сходству в электронной конфигурации металлы в каждой группе обладают многими похожими свойствами.

В целом физические и химические свойства металлов меняются в очень широком диапазоне, однако для всех металлов характерен и ряд общих свойств:

- 1) высокая по сравнению с неметаллами тепло – и электропроводность;
- 2) низкая электроотрицательность (меньше 2 по шкале Полинга);
- 3) низкая энергия ионизации атомов;
- 4) восстановительные свойства простых веществ;
- 5) способность образовывать катионы M^{n+} , $n = 1 - 4$ (номер группы).

Слово “металл” восходит к греческому корню “металлон”, означающему “рудник”. Многие металлы в природе встречаются в виде руд, содержащих один или несколько минералов. По распространенности в земной коре среди металлов лидируют: Al – 8%, Fe – 4%, Ca – 3%, Na, K, Mg – 2%, Ti – 0,6%. Меньше всего Cr, Cu, Sn, Ag, Au, Hg. Следовые количества – радиоактивные (за исключением урана и тория) (рис.4).

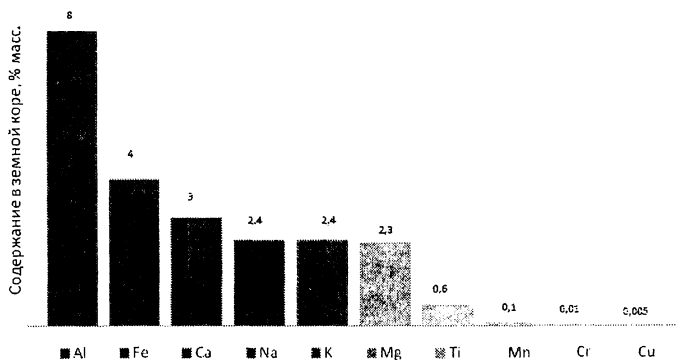


Рис. 4. Распространенность металлов в земной коре

Все металлы (кроме Hg) при комнатной температуре находятся в твердом состоянии. Типы кристаллических решеток подробно будете изучать в курсе кристаллографии. Большинство кристаллических решеток основано на кубической элементарной ячейке. Самую простую примитивную кубическую решетку имеет радиоактивный металл полоний. В кристаллической решетке α -Fe атомы находятся не только в вершинах куба, но и в его центре – такую решетку называют кубическая объемно-центрированная. В ней координационное число равно 8, т.е. каждый атом имеет восемь ближайших соседей. В решетках Cu, Ag, Au, Al атомы расположены во всех вершинах куба и в центрах его граней – это кубическая гранецентрированная решетка. В ней атомы упакованы более плотным способом: координационное число равно 12. Другой способ плотнейшей упаковки реализуется в гексагональной решетке, элементарная ячейка которой представляет собой шестиугольную призму. Такая решетка имеется у Mg, Zn и других металлов. Один и тот же металл в разных условиях (Т, Р) может иметь различные кристаллические решетки. Это явление называется – полиморфизмом. Например, α -Fe имеет кубическую объемно-центрированную решетку, а γ -Fe, устойчивое при $t > 917^\circ\text{C}$, – кубическую гранецентрированную.

Температуры плавления металлов меняются в широких пределах (рис. 5.). Самый легкоплавкий – Hg. Металл галлий плавится от теплоты рук (36°C). Sn, Pb – легкоплавкие, широко применяются в технике. Наибольшая температура плавления у W (нити накаливания в лампах). Если $t_{\text{пл}} > 1000^\circ\text{C}$ – тугоплавкие металлы.

$T_{пл},$ °C	-39	30	98	232	327	420	660	961	1063	1083	1539	3420
Me	Hg	Ca	Na	Sn	Pb	Zn	Al	Ag	Au	Cu	Fe	W

Рис. 5. Температуры плавления некоторых металлов

Металлы сильно отличаются по плотности (рис. 6). **Плотность** определяется массой атома и параметрами кристаллической решетки. Самыми легкими являются щелочные металлы Li, Na, K – легче воды, а Li плавает даже на поверхности керосина. Легкие – это металлы с плотностью ниже 5 г/см^3 (щелочные, щелочноземельные, Mg, Al, Ti и др.). В число наиболее тяжелых входят переходные металлы, расположенные в шестом периоде, а также актиноиды.

$\rho,$ г/см ³	0,53	0,97	1,74	2,7	7,29	7,87	8,96	10,5	11,3	13,6	19,3	21,5
Me	Li	Na	Mg	Al	Sn	Fe	Cu	Ag	Pb	Hg	Au	Pt

Рис. 6. Плотности некоторых металлов

Твердость вещества оценивают по его способности оставлять царапину на другом веществе. Самое твердое вещество - алмаз, он оставляет след на любых поверхностях. Из металлов к алмазу приближается Cr, он царапает стекло. Мягкие металлы – щелочные, они режутся ножом (рис.7).

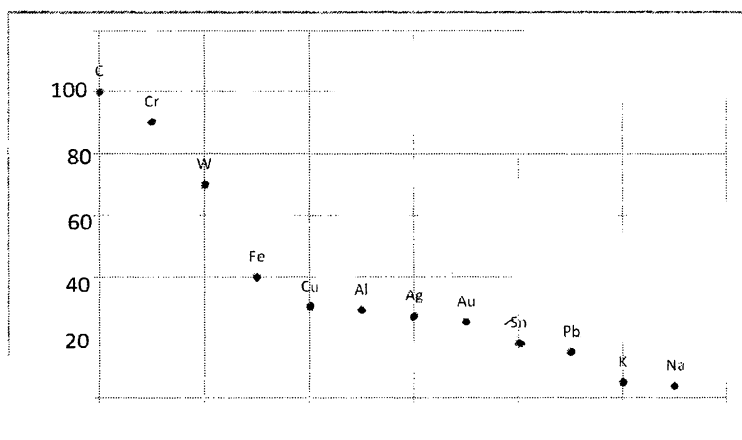


Рис. 7. Твердость в сравнении с твердостью алмаза

Многие металлы **пластичны**, т.е. обладают способностью изменять форму, например, расплющиваться при ударе молотком. Наибольшей пластичностью обладают Au, Ag, Cu, Sn. Их можно раскатать в

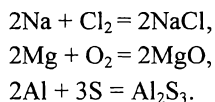
фольгу. Прокаткой можно получать слои Au толщиной всего в несколько десятков атомов. Из куска Au, массой 1 грамм можно вытянуть проволоку длиной 2 км.

Все металлы хорошо проводят электрический ток. Наибольшей электропроводностью обладает Ag, немного ему уступает Cu и Au (рис. 8). Ag – очень дорогой металл, его применяют в электротехнике при изготовлении высокоточных дорогостоящих приборов. В быту применяют медные провода (они лучше Al).

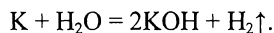
Относительная электропроводность, %	100	95	62	59	35	28	26	16	13	7	2
Me	Ag	Cu	Au	Al	Na	W	Zn	Fe	Sn	Pb	Hg

Рис. 8. Электропроводность металлов в сравнении с электропроводностью серебра

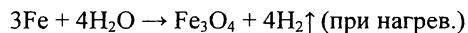
В химических реакциях металлы выступают в роли восстановителей. Многие металлы вступают в реакцию с типичными неметаллами – галогенами, кислородом, серой, при этом образуются ионные соединения:



Восстановительная способность металлов в водных растворах характеризуется электрохимическим рядом напряжений – рядом стандартных электродных потенциалов. Металлы, расположенные в начале ряда (до Zn) способны вытеснять водород из воды (рис. 9). В результате этой реакции образуются гидроксиды металлов и выделяется водород:



Менее активные металлы, находящиеся правее Zn, могут реагировать с водяным паром при сильном нагревании, при этом образуется оксид металла и водород:



(С помощью железо-парового метода получали водород вплоть до начала XX в).

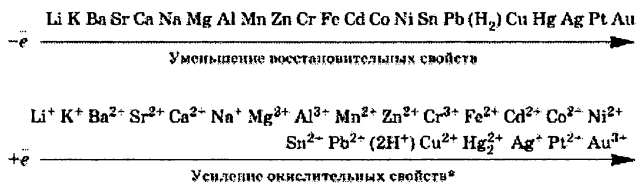
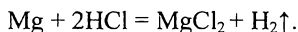
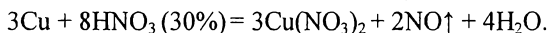
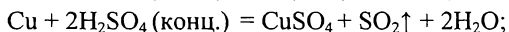
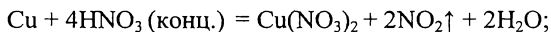


Рис. 9. Ряд напряжений металлов

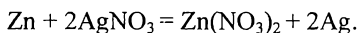
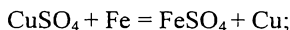
Все металлы, стоящие в ряду левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот:



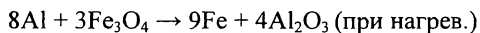
Металлы, расположенные справа от водорода, реагируют только с кислотами – окислителями без выделения водорода.



Металлы могут вытеснять из солей менее активные металлы, находящиеся правее них в ряду напряжений. Для протекания реакции требуется, чтобы соли и вступающие в реакцию, и получающиеся, были растворимы в воде:



Активные металлы способны вытеснять менее активные и из других соединений, например, оксидов:



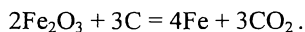
В соединениях металлы проявляют только положительные степени окисления. В низких степенях окисления типичной формой существования металлов служат ионы, например, K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Al^{+3} . А металлы в высоких степенях окисления, характерных для d-элементов, существуют преимущественно в виде отрицательных ионов с кислородом и другими неметаллами, например, $\text{V}^{+5}\text{O}_3^-$, $\text{Cr}^{+6}\text{O}_4^{2-}$. Большинство металлов встречаются на Земле в виде соединений. Лишь немногие металлы – Au, Ag, Pt, Hg – могут быть найдены в свободном состоянии. Их называют самородными. Самые активные металлы щелочные и щелочноземельные су-

ществуют в виде солей: NaCl – поваренная соль галит; Na₂SO₄*10H₂O – глауберова соль мирабилит; CaCO₃ – карбонат кальция кальцит; CaSO₄*2H₂O – гипс. Менее активные металлы – в виде оксидов. Al₂O₃ – корунд, Fe₂O₃ – красный железняк, гематит; SnO₂ – касситерит; PbS, CuS, ZnS, HgS – сульфиды. Способ получения каждого металла выбирают, исходя из его химической активности.

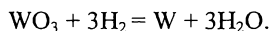
Существуют два основных способа получения Me:

- Химический,
- Электрохимический.

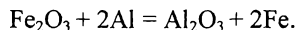
Химический способ основан на восстановлении металлов из оксидов. Его применяют для получения малоактивных металлов и металлов средней активности, у которых сродство к кислороду невелико. В качестве восстановителя используют уголь, угарный газ, водород. В промышленности предпочтение отдают первым двум, т.к. они более дешевы.



Водород используют тогда, когда восстановление углем невозможно из-за образования карбидов металлов. Так получают например вольфрам:

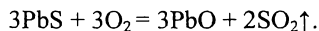


В некоторых случаях используют другой более активный металл Mg или Al:

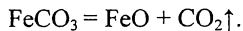


Такие реакции называются металлотермией (в случае с Al – алюмотермия), выделяется очень большое количество теплоты, реакция идет бурно, с саморазогреванием реакционной смеси. Для выбора восстановителя используют не только экономические соображения, но и термодинамические данные, например диаграммы Эллингема.

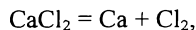
Если металл встречается в природе в виде соединений с серой, первоначально их переводят в оксиды путем обжига – нагревания на воздухе или в O₂:



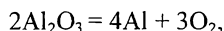
Карбонатные породы переводят в оксиды нагреванием:



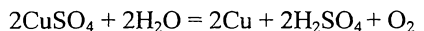
Другой способ получения металлов – электролиз. Наиболее активные металлы (щелочные и щелочноземельные) получают электролизом расплава хлоридов (калий – расплавом гидроксида):



алюминий – расплава оксида:



менее активные металлы – электролизом водных растворов:



Электролиз также используют для рафинирования (очистки) металлов.

Сплавы

Чистые металлы редко применяются, чаще используются сплавы – смеси нескольких веществ, в которых основным компонентом являются металлы. Сплавы бывают однородные и неоднородные.

Однородные представляют однофазные системы – это твердые растворы. Основной компонент сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других компонентов располагаются в ней, изменяя её параметры. Различают твердые растворы замещения и внедрения (рис.10).

Первые (твердые растворы замещения) можно рассматривать как кристалл одного из металлов, в котором часть атомов замещена на атомы другого металла. Металлы должны иметь одинаковую кристаллическую решетку и близкие атомные радиусы. Примеры твердых растворов замещения Au – Ag; Cu – Ni; При медленном охлаждении сплава Au с Cu 3:1 одни плоскости оказываются сплошь заняты атомами Cu, другие – атомами Au.

Твердый раствор внедрения – атомы меньшего радиуса внедряются в пустоты кристаллической решетки атома большего радиуса. Такие растворы прочнее и тверже самих компонентов. Пример Fe – C.

В некоторых случаях из расплава, содержащего смесь Me, кристаллизуется химическое соединение – интерметаллид. Например, при охлаждении расплава, содержащего 54% Cu и 46% Al, выделяются кристаллы соединения $CuAl_2$, а при затвердевании жидкости, состоящей из 74% Hg и 26% Ag, образуется соединение Ag_2Hg_3 .

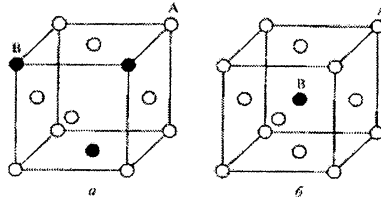


Рис. 10. Кристаллические решетки твердых растворов замещения (а) и внедрения (б)

Физические и химические свойства сплава могут отличаться от свойств составляющих. Меняя соотношение компонентов можно эти свойства изменить. Например, $T_{пл}$ сплава может оказаться ниже $T_{пл}$ всех ее компонентов. Сплав Вуда ($T_{пл}$ 69 °С, что на 163° ниже самого легкоплавкого Sn) содержит 12,5 % Sn, 25% Pb, 50 % Bi, 12,5 % Cd.

Цвет сплава отличается от цвета чистых металлов. Примесь Cd придаст золотым изделиям зеленоватый оттенок. Палладий с индием имеет синий цвет.

Чтобы сильно изменить свойства металлов, иногда достаточно ввести в расплав небольшое количество другого металла или неметалла. Например, добавлением в Fe всего 1% C получают сталь, обладающую высокой твердостью. Добавки Cr и Ni меняют химические свойства, делают сталь устойчивой к коррозии.

Самые распространенные виды сплавов: сплавы Fe с C разделяют на стали (< 1,7% C; они пластичны, и их можно ковать) и чугуны (> 1,7% C; хрупкие).

Бронзы (медно-оловянные сплавы): Cu от 75% до 95%, ост.- Sn, высокая твердость, устойчивость к коррозии.

Латуни: Cu до 50% ост. – Zn, бывают добавки Sn, Al, используются в машиностроении.

Мельхиор (медно-никелевый): до 30% Ni + Cu, –используют при изготовлении бытовых изделий.

Монель: 1/3 Cu, 2/3 Ni, изготавливают детали машин с нагрузкой.

Припой (легкоплавкий): 2ч. Sn + 1ч. Pb.

Амальгамы (сплав металлов со Hg) – используются при извлечении металлов из руд, при электролитическом получении редких металлов.

Дюралюмин (дюраль) – осн. Al + Cu, Mn, Mg, тверже Al и чуть тяжелее; используется как конструкционный материал, подвергается коррозии, требуется защита от коррозии.

Рассмотрим подробнее каждое свойство металлов.

Электропроводность

Электропроводность - это способность металлов проводить электрический ток под воздействием внешнего электрического поля, в том случае, когда металл входит в состав электрической цепи. Носителями тока являются электроны, движение которых в электрическом поле усиливается в сторону положительного полюса. Скорость их не может возрастать непрерывно, в кристалле через какое-то время они сталкиваются с конечными препятствиями, и таким образом устанавливается постоянное значение скорости потока.

При комнатной температуре в куске металла электрон испытывает столкновения $\sim 10^{15}$ раз в сек. Однако от столкновения до столкновения успевает пролететь мимо десятков атомов – огромное расстояние в мире электронов. В хороших проводниках, например, Cu или Ag, свободный пробег электрона равен сотне атомных D.

Какие же преграды встречает электрон? В реальном металле электрон встречает множество препятствий: атомы и ионы, расположенные не на одной линии с другими; отсутствие атомов в тех местах, где они должны быть; чужеродные атомы, попавшие в кристалл; трещины, дефекты и другие отклонения от ид. кристаллической решетки. Встречаются препятствия и другого рода. Они заключаются в колебательном движении ионов и атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки. С изменением температуры меняется амплитуда колебаний, и это ведет к уменьшению вероятности, что электрон пролетит линию, т.к. ам-

плитуда колебаний увеличивается с увеличением температуры, соответственно, электропроводность и обратная ей величина (электрическое сопротивление) тоже изменится. Эксперты подтверждают, что выше -193°C электрическое сопротивление металлов увеличивается пропорционально температуре, и наоборот, его электропроводность становится меньше. При охлаждении ниже -193°C эта зависимость нарушается. Способность металлов проводить электрический ток резко возрастает. Некоторые металлы (Pb, Sn, Hg) при комнатных температурах имеют низкую электропроводность, а при низких температурах отличаются хорошей электропроводностью, даже сверхпроводимостью. При охлаждении ниже какой-то температуры (разная для различных металлов) эти металлы вдруг полностью теряют своё сопротивление. Если кольцо, сделанное из такого металла, опустить в жидкий азот ($T_{\text{кип}} = -252,8^{\circ}\text{C}$), с помощью магнита возбудить в нем электрический ток, то он будет циркулировать очень долго (даже спустя год). Рассмотрим, что произойдет, если кусок проволоки из металла присоединить к аккумулятору. Электрический ток потечет в сторону положительного полюса. Ко всем электронам, находящимся в проволоке, прикладывается сила со стороны электрического поля. Если направление движения электрона и направление поля совпадают, он начинает двигаться быстрее. Если электрон движется в другую сторону, его движение замедляется.

Электропроводность металлов различна. Величина электропроводности зависит от:

- концентрации электронов в электрической зоне металла;
- от типа кристаллической решетки;
- размеров и особенности строения её атомов.

Одни металлы хорошо проводят электрический ток, другие – плохо. А атомы различных металлов при одинаковой температуре имеют разную амплитуду тепловых колебаний. Это вызывает разное рассеяние электронов и разную электропроводность. Наилучшей электропроводностью обладают Ag, Cu, Au, ^{и т.д.} потому что сочетание всех условий у них благоприятное. Щелочные металлы лучшие проводники электричества, чем щелочноземельные и переходные металлы. Эти особенности можно объяснить, если рассмотреть степень заполнения энергетических зон в различных металлах. Если в такой зоне, образующейся в результате перекрывания внешней оболочки атомов, электронов мало, то и электропроводность будет низкой. Одинаково плохо, когда зона почти заполнена

наполовину. Внешний слой щелочных металлов – это S-подуровень, на котором могут находиться два электрона, а у них один электрон, уровень заполнен наполовину. У щелочноземельных металлов имеется полностью занятый S-подуровень, и, чтобы появился ток, электронам нужно перебраться на P-подуровень, и получается, что у них S-зона почти заполнена, а в P-зоне электронов мало. Значит условие для прохождения тока хуже, чем у щелочных металлов. Еще хуже у Вi: разница между заполненным и пустым подуровнем у него значительна. Небольшого перекрытия едва хватает для обеспечения минимальной проводимости. Переходные металлы обладают низкой проводимостью. Это объясняется малой величиной свободного пробега электрона. Частично заполненный d-подуровень способствует отражению и рассеянию электронов, что вызывает переход электрона в другое квантовое состояние и приводит к уменьшению их числа в зоне проводимости. На электропроводность влияет температура. У металлов электропроводность с ростом температуры падает, а у неметаллов, наоборот, растет (в неметаллах при высоких температурах усиливается колебание атомов и возрастает число электронов, которые отрываются от связей и становятся носителями тока), а электрическое сопротивление R – наоборот. Германий не может считаться металлом (он - полупроводник). Электропроводные свойства металлов тесно связаны с теплопроводными.

Теплопроводность

Теплопроводность – это способность металлов проводить теплоту при их нагревании прямо пропорциональна электропроводности. Это объясняется тем, что теплота в металле передается не столько колебательным движением атомов или ионов, сколько электронной средой. При нагревании кристалла атомы передают друг другу тепловые колебания. Этим они вносят свой вклад в передачу теплоты, но одновременно усиливают сопротивление движению электронов. Каждый электрон способен перенести примерно столько же энергии, сколько и волна при тепловых колебаниях, а так как электроны движутся в сто раз быстрее, то теплопроводность металла обусловлена в основном электронами. В пламени или в горячем газе молекулы движутся очень быстро, когда они ударяются о край кристалла, то несколько атомов в месте столкновения получают ощутимый толчок, колебания начинают распространяться вглубь металла. Температура – это мера средней кинетической энергии молекулы в газе или атома в кристалле. Если кристалл охлаждается, то

атомы колеблются всё слабее в прямой зависимости от температуры. Тогда может быть удастся остановить всякое движение в кристалле, охладив его до абсолютного нуля? Нет, движение не прекратится и в этом случае. У всех твердых тел при абсолютном нуле наблюдаются отклонения от прямой температурной зависимости. Кристаллы сохраняют некоторое количество кинетической энергии даже при абсолютном нуле. Это является следствием волновой природы материи. При температуре ~ 0 К некоторые электроны поглощают тепловую энергию и переходят в более высокие квантовые состояния. Кинетическая энергия движения электрона, например, меди при 0 К эквивалентна кинетической энергии частиц обычного газа при ~ 500 К. Когда кристалл охлаждается, число волн, переносящих энергию колебательного движения, становится меньше. Можно было бы ожидать уменьшение теплопроводности. Однако, по мере охлаждения твердого тела теплопроводность кристаллов сильно возрастает. Это объясняется тем, что волны, передаваемые атомами, затухают, но зато волны, возникающие в результате колебания электронов, распространяются на большое расстояние. Увеличение расстояния, проходимого волнами электронов, более чем компенсирует уменьшение набора волн; теплопроводность резко возрастает; \sim при 40 К волны без рассеяния проходят весь кристалл до его границ. Что же происходит с металлом, когда его температура приближается к температуре плавления? Если нагреть металл при постоянном давлении, то наблюдается явление теплового расширения: кусок металла увеличивается в объеме. Это вызвано следующим: атомы в кристалле находятся все время в движении — они колеблются. Амплитуды этих колебаний растут вместе с температурой. Когда колеблется пара соседних атомов, то их внутренние амплитуды (считая от равновесного состояния) меньше, чем внешние. В результате расстояние между атомами увеличивается. Этим и объясняется тепловое расширение металла, увеличивающееся с увеличением температуры. Вблизи точки плавления колебания атомов особенно велики. Переход из твердого состояния в жидкое резко меняет большинство свойств: пластичность, объем, нарушается структура. Пока весь металл не расплавится, температура остается неизменной. Теплота плавления тратится на разобщение атомов и перестройку их в более свободную структуру. Скрытая теплота плавления из-за большого различия в силах сцепления изменяется в широких пределах от 2000 до 20000 Дж/моль.

Объем большинства металлов при плавлении увеличивается приблизительно на 2-4 %. Структура из плотнейшей упаковки переходит в

менее плотную. Относительно небольшое увеличение объема означает, что в жидком состоянии при температурах близких к температуре плавления имеются построения с плотной упаковкой. Это подтверждается и рентгеноструктурным анализом жидких металлов. Вблизи температуры плавления атом окружен таким же количеством соседей, что и в твердом состоянии. Разрушен лишь дальний порядок.

Если в кристаллах, таких как Вi и Ga имелась не плотнейшая упаковка, то объем металла при плавлении уменьшается, как и у воды. ($V_{\text{льда}} > V_{\text{ж. воды}}$)

Механические свойства металлов

К основным механическим свойствам относятся плотность, твердость, прочность, пластичность (можно добавить тягучесть, вязкость, эластичность, сопротивление разрыву, сжатию, скручиванию и т.д.), т.е. те, что определяются силами сцепления между атомами.

Плотность и твердость, однако, не могут считаться характерными свойствами только металлов, т.к. и среди неметаллов найдутся такие образования, которые в этом отношении не уступят металлам. (Вспомните аллотропную модификацию С-алмаз, или тяжесть хрусталя).

Плотность металлов меняется в широких пределах. У Li она равна $0,53 \text{ г/см}^3$, а у самого тяжелого – осмия Os – равна $22,7 \text{ г/см}^3$. По этому признаку металлы довольно условно делятся на легкие и тяжелые. Границей между легкими и тяжелыми считается $\rho = 5 \text{ г/см}^3$. Можно выделить небольшое число сверхтяжелых металлов, масса 1 см^3 которых при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ более 20 грамм: это осмий Os, иридий Ir ($d = 22,65 \text{ г/см}^3$), платина Pt (21,45), рений Re (20,99).

Плотность – это отношение массы атома к атомному объему, выраженное в г/см^3 . Атомный объем только приблизительно отражает действительный объем атомов, т.к. включает и межатомное расстояние. А также объемы металлов в целом возрастают в пределах группы с увеличением номера атомов. Наименьшие атомные объемы у переходных металлов восьмой группы. Там же расположены и самые плотные сверхтяжелые элементы.

Твердость – это сопротивление поверхностных слоев материала нагрузкам. Обычно её определяют царапанием испытываемого образца. Чтобы определить, какой из двух металлов тверже, надо поцарапать один из них другим. Тот, на поверхности которого останется более заметный след, менее твердый. На таком примере построена минералогическая шкала твердости (по Моосу): тальк – 1, гипс – 2, кальцит – 3, флюорит – 4, апатит – 5, полевой шпат – 6, кварц – 7, топаз – 8, корунд – 9, алмаз – 10 (в условных единицах). Точное измерение твердости проводят с помощью приборов – склерометров. Острие в виде конуса из алмаза, твердого сплава, стали или наконечник в виде шарика из твердого материала вдавливают в металл. Одна из разновидностей такого прибора связана с именем известного инженера И. Бриннеля. Для определения твердости в гладкую поверхность металла вдавливают специальным прессом стальной шарик. Значения твердости по Бриннелю для каждого металла приведены в специальных справочниках. Довольно условно деление на мягкие металлы: Hg, щелочные, щелочноземельные, Cd, Au, Ag, Cu и высокотвердые: Re, Os, Ru, Ir, V, Rh, Ta. Можно заметить, что наблюдается некоторая согласованность между твердостью и плотностью. Самые тяжелые металлы относятся к разряду твердых.

Прочность – сопротивление металла разрушению. Пределом прочности называют отношение наибольшей нагрузки к первоначальной площади поперечного сечения образца. Измеряется в кг/мм^2 поперечного сечения. Разрушение можно рассматривать как одновременный разрыв связей между всеми атомами, расположенными по обе стороны площадки в 1 мм^2 . Любой процесс (скручивание, изгиб и т.п.), вызывающий изменение формы куска металла, в конце концов, приводит к его разрушению. Величина отрыва одной части от другой может быть теоретически оценена. Она оказывается весьма значительной. Для металла она составляет $10^3 - 10^4 \text{ кгс/мм}^2$. Однако на практике получаемое значение не превосходит $100-200 \text{ кгс/мм}^2$. Это относится к довольно большому куску металла. Опыт показывает, что с уменьшением размера образца металла прочность повышается. Можно довольно просто оценить силу, связывающую каждый атом с соседним, т.е. определить её величину, заставляющую атомы разойтись. Причины такого резкого расхождения теории с опытом заключается в дефектах структуры металла (микротрещины). Расчет показывает, что достаточно иметь трещину длиной в 1 мкм , как прочность снижается в сто раз по сравнению с теоретической. А такие трещинки могут возникать как в процессе образования металла, так и при

его деформации. С уменьшением размеров образцов металла вероятность образования таких дефектов уменьшается, а прочность, естественно, возрастает. Мелкозернистость и упорядоченность строения способствуют повышению прочности. Особенно велика прочность монокристаллов. Так нитевидный кристалл железа диаметром 1,6 мкм имеет прочность 1350 кгс/мм², близкую к теоретической.

В отлитой заготовке обычно много пустот между довольно крупными кристаллами. Это ослабляет металл, делает его непрочным. Стараясь литьё проводить так, чтобы при затвердевании получались мелкие кристаллы упорядоченного строения. После литья металл обычно подвергается ковке, при которой в металле сдвигаются пустоты, и уменьшается число микротрещин. Поэтому очень важны такие характеристики металла, как ковкость, пластичность, от которых зависит его прочность. Правда, в последнее время, после того, как были разработаны способы получения металла без пустот, сложный и трудоемкий процессковки в ряде случаев стал не нужен.

Пластичность – способность менять форму под внешним воздействием и сохранять принятую форму после прекращения этого воздействия. Способность расплющиваться от удара или вытягиваться в проволоку – нитку под действием силы составляет основное механическое свойство металлов. После небольшого воздействия, не способного разрушить первоначальные связи, атомы возвращаются на свои места. Этим объясняется упругость металлов. Когда же воздействие оказывается сильным, а атомы остаются в тех местах, куда они попали в результате сдвига. Следовательно, суть пластической деформации – в согласованном перемещении большой группы атомов из одного положения равновесия в другое. Смещается весь ряд атомов, и верхняя часть кристалла проскальзывает на расстояние, равное диаметру одного атома. Возможность такого перемещения появляется благодаря линейным дефектам микроструктуры металлов, способных перемещаться под действием малых напряжений. (рис.11).

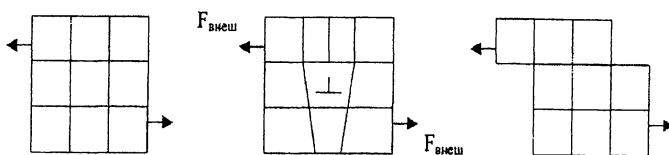


Рис. 11. Пластический сдвиг под действием механического напряжения

Сопrotивление кристаллической решетки движению невелико. Его можно преодолеть постепенно, прикладывая небольшие напряжения. Большая или меньшая величина напряжения определяет ковкость металла. Большинство металлов ковки. Особенно хорошая ковкость у Cu, Ag, Au, Pt, Ni. Высокой пластичностью обладают металлы, кристаллизующиеся в гексагональной плотнейшей упаковке. Особенно пластичны монокристаллы. Например, в случае Zn, Cd, Mg удлинение в 6 – 8 раз превосходит первоначальную длину. Монокристаллы остаются пластичными при низких температурах. Монокристалл железа сохраняет эти свойства даже при температуре жидкого гелия ($-269\text{ }^{\circ}\text{C}$), а обычно железо становится хрупким и может растрескиваться на морозе ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Пластическая деформация всегда ведет к упрочению металлов, т.к. в кристаллической структуре уменьшается число дефектов – отклонений от идеальной решетки. Всякая обработка металла сказывается на его кристаллических зернах: меняется их форма, размер, взаимное расположение. После того как металл выплавляли из руды, кристаллические зерна в нем расположены довольно хаотично. После механической обработки элементарные ячейки располагаются так, что можно различить общий порядок (в микроскоп!), называемый текстурой (например, диагонали ячеек во всех зернах устанавливаются примерно параллельно направлению воздействия, в других случаях зерна поворачиваются так, что совпадают направления ребер ячеек и т.д.). Чем совершеннее обработка, тем совершеннее текстура получающегося куска металла. От текстуры зависит механическое свойство металла. Опытом установлено, что даже небольшие количества посторонних атомов резко меняют пластичное свойство металла. Так, например, самый ковкий металл – Cu, содержащая примеси S или As, обладает не ковкостью, а хрупкостью.

Оптические свойства металлов

Металлы не прозрачны ни для лучей видимого света, ни для радиоволн. Свойство металлов отражать радиоволны используется в радиолокации. Наоборот, ультракороткие волны (γ -лучи) способны в значительной степени проникать сквозь металлы. Световые лучи, падающие на металлы, хорошо отражаются, поэтому появляется металлический блеск. Оптические свойства металлов зависят от электронов, которые образуют внутри кристаллической решетки электронную среду (электронный газ). Движущиеся электроны могут колебаться под действием электрического поля, которое возникает при падении луча света на поверхность металла.

При этом поглощается энергия луча, что делает металл не прозрачным. Ведь, если лучи проходят сквозь какой-то материал, то он кажется прозрачным (например, вода в стеклянном стакане). Электромагнитное поле, создаваемое электронами, вступает во взаимодействие с волнами света. В результате этого электроны возбуждаются падающим пучком, а возвращаясь на низший уровень энергии, испускают излучение. Этим объясняется цвет металла. Белый и серый большинства металлов свидетельствуют, что электронная среда отражает в одинаковой мере все лучи видимой части спектра. Если в большей мере поглощаются коротковолновые лучи (близкие к фиолетовым), то отраженный свет будет богаче длинными волнами. Именно из-за этого Au и Cu окрашены соответственно в желтый и красно-желтый цвета. К серебристому цвету Вi и Со примешивается розовый оттенок, а вот Та или Pb все-таки лучше отражают длинноволновые лучи, поэтому они синеватые. Убедительным доказательством квантового характера взаимодействия между металлом и лучом света является фотоэлектрический эффект. Энергия кванта падающего света не только переводит электроны в возбужденное состояние, но и вообще вырывает его из металла.

Магнитные свойства металлов

Когда металл помещают в магнитное поле, и между ними возникает сила взаимодействия, то говорят, что металл намагничивается. Величина взаимодействия определяется индивидуальным свойством металла – магнитной проницаемостью. Если металл обладает хорошей магнитной проницаемостью, то он способен ощущать магнитные силовые линии внутри металлического куска (рис.12).

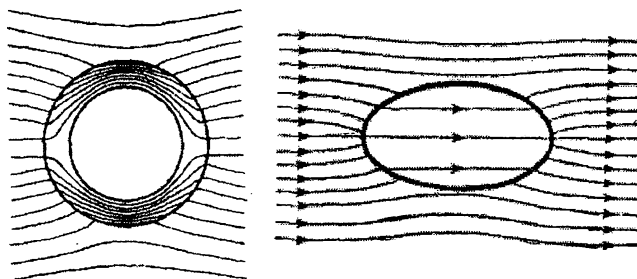


Рис. 12. Металлы в магнитом поле

Четыре чистых металла выделяются способностью сильно намагничиваться: Fe, Co, Ni, Ga. Они сильно притягиваются полем, долго сохра-

няют состояние намагничивания после пребывания в магнитном поле, т.е. сами становятся магнитами. Некоторые сплавы и соединения на их основе тоже обладают такими свойствами (сплавы Mn и Cr). Все они называются ферромагнетиками, указывая на их сходство с Fe. Большинство металлов хотя слабо, но все же притягиваются магнитным полем. У них магнитная проницаемость мала. После пребывания в магнитном поле состояние намагничивания не сохраняется. Такое изменение магнитных свойств называется парамагнетизмом, а вещества – парамагнетиками. Сюда относятся щелочные и щелочноземельные металлы и большинство переходных металлов.

Металлы, у которых магнитная проницаемость отрицательна, выталкиваются магнитным полем. Силовые линии через них не проходят вовсе. Такие металлы называются диамагнетиками. Это Cu, Ag, Au, Bi.

Источником магнетизма является спин электрона. Каждый электрон ведет себя подобно маленькому стержневому магниту. Два электрона, расположенные, согласно принципу Паули, имеют противоположно направленные спины. Их магнитные поля взаимно уничтожаются, поэтому большинство металлов, ионы которых имеют замкнутую электронную оболочку, диамагнитны.

Щелочные и щелочноземельные металлы слабо парамагнитны за счет электронного газа: не все маленькие магнетики уравниваются. Переходные металлы, где имеется недостаток электронов в d-оболочке, обладают атомным магнитным моментом и оказываются парамагнетиками. В кристаллах металлов Fe, Co, Ni электронная d-оболочка атомов остаётся не заполненной. В ней есть несколько непарных электронов, которые в своем непрерывном вращении по орбитам влияют на электроны соседних атомов. Доказательством того, что ферромагнетизм металлов группы железа обусловлен d-электронами, служит тот факт, что, когда в никель вводят такое количество меди, что её валентных электронов хватает для полного заполнения d-уровня никеля, то ферромагнетизм никеля исчезает. Заметно магнитные свойства проявляются у тех веществ, атомы которых имеют несколько неспаренных электронов. У атома железа их четыре.

Правда, у Cr тоже имеется достаточное количество неспаренных электронов, но ферромагнетизма нет. Значит, наличие магнитного момента у отдельного атома это ещё не всё. Необходимо, чтобы в металле существовали целые области, где спины электронов – “электронные

стрелки”, – были бы направлены одинаково. Такие области, называемые доменами, могут существовать только в кристаллической структуре. Причем в отдельном маленьком кристалле обычно содержится много таких областей – доменов. Например, ширина доменов в сплаве Fe – Si (4%) составляет 0,1 мм.

Внутри каждого домена спины электронов имеют одно направление, они параллельны, а соседние области могут отличаться направлением спинов электронов. Если равные количества элементарных магнитных полей имеют противоположное направление, то тело в целом не магнитно. В ферромагнитных материалах электроны стремятся сохранить вращение в одном направлении, поэтому намагничивание может стать постоянным. Однако, есть средства снять намагничивание. Вещество, являющееся постоянным магнитом, нагревают, колебания атомов усиливаются и направление спинов электронов начинают меняться. Температура, при которой исчезает намагничивание, называется точкой Кюри. Для железа она равна 770 К, а для оксида железа равна 198 К (-75 °С). Значит, температура является как бы мерой устойчивости магнитных свойств металлов.

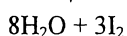
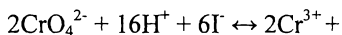
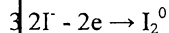
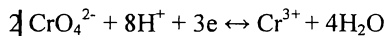
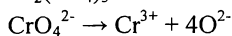
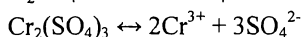
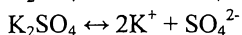
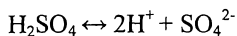
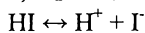
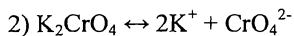
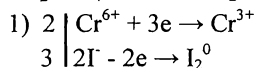
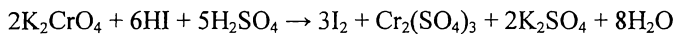
Химические свойства металлов

1. Восстановительная способность

Способность атомов металлов отдавать свои электроны и превращаться в положительно заряженные ионы определяет химическое поведение металлов. Атом, отдающий электрон - восстановитель, атом, принимающий электрон - окислитель. Сила окислителя и восстановителя определяется по тому количеству массовых частей, которое приходится соответственно, на один отданный или один принятый электрон. Чем меньше эта величина, тем более сильным является окислитель или восстановитель. Чтобы найти эту величину, надо массу атома или молекулы разделить на число отданных или принятых электронов.

Например, $2\text{Na (a.m. 23)} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$. Восстановительный эквивалент $\text{Na} = A/1 = 23/1 = 23$ массовое число. Окислительный эквивалент $\text{Cl}_2 = M/2 = 71/2 = 35,5$ массовое число. 1 окислительный эквивалент окислителя всегда реагирует с 1 восстановительным эквивалентом восстановителя.

2. Окислительно-восстановительные процессы



Благодаря окислительно-восстановительным взаимодействиям удалось сравнить силу металлов и сопоставить их химическую активность. Очень удачным типом таких процессов оказалось вытеснение из растворов солей одного металла другим металлом. Впервые это явление подробно было исследовано профессором Харьковского университета Н.Н. Бекетовым.

3. Электрохимический ряд напряжений

Шел 1865 год. Пройдет четыре года, и Д.И. Менделеев откроет (в 1869 году) периодический закон. Пока же ученые не знали, как лучше расположить элементы: идея систематизации только что пробивала себе дорогу. Необходимо было навести порядок и среди знаний химиков о металлах. Их требовалось расположить в определенной последовательности по какому-либо признаку. Это сделал Н. Н. Бекетов в монографии "Исследования над явлением вытеснения одних элементов другими".

При изучении действия разных металлов на разбавленные кислоты и воду Бекетов заметил, что скорость выделения водорода меняется, увеличиваясь от Pb к K. Некоторые металлы водород из кислот вовсе не выделяют, например: Cu, Hg, Ag, Au и другие. Даже, наоборот: водород сам способен вытеснять металл из солей Hg и Ag. Оказалось, что для некоторых металлов, в частности, Pb и Sn, процесс может идти как в ту, так и в другую сторону. Получается, что-то вроде "химических качелей": то Sn и Pb вытесняют водород, то водород под давлением вытесняет их из растворов солей. Итогом трудов Н.Н. Бекетова явилась последовательность,

которую он назвал вытеснительным рядом металлов. Вот как они впервые были расположены: K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Au.

В этот ряд включен и водород, хотя он не является металлом, но в рассматриваемом действии похож на них.

Все металлы, стоящие в этом ряду левее водорода, вытесняют его из разбавленных кислот. Металлы, стоящие правее водорода, не могут при обычных условиях вытеснять его из кислот.

Современное название этого ряда - электрохимический ряд напряжений, так как положение каждого металла в нем определяется величиной электрического напряжения, или разностью потенциалов, возникающей при погружении данного металла в раствор его соли. По этому же принципу - величине т.н. электродного потенциала - он дополнен неметаллами. К настоящему времени "вытеснительный ряд" включает не только известные металлы, но и позволяет сравнивать электрохимические свойства самых различных окислительно-восстановительных систем. С его помощью можно заранее узнать, откуда и куда перейдут электроны и, следовательно, как в системе потечет ток. Металлы в ряду напряжений расположены в иной последовательности, чем та, о которой мы привыкли говорить, рассматривая периодическую систему элементов. Начинается он не с франция или цезия, а с самого неактивного среди щелочных металлов -Li. Дальше нарушение субординации еще существеннее. Натрий находится между элементами второй группы и лантаном - представителем третьей группы. Zn и Cd - соседи по второй группе - разобщены. К тому же один стоит после Al, а второй - после Fe. Все это означает, что при расположении металлов в этом электрохимическом ряду напряжений рассматривают иные факторы, чем в невызывающей сомнения периодической системе.

Когда металл находится в окружении раствора его соли, то может происходить как переход ионов металла из кристаллической решетки в раствор, так и обратный процесс - из раствора на поверхность металлической пластинки. На границе раздела двух фаз различного химического состава обычно происходит перераспределение электрического заряда, связанное с переходом заряженных частиц (ионов) из одной фазы в другую (рис. 13).

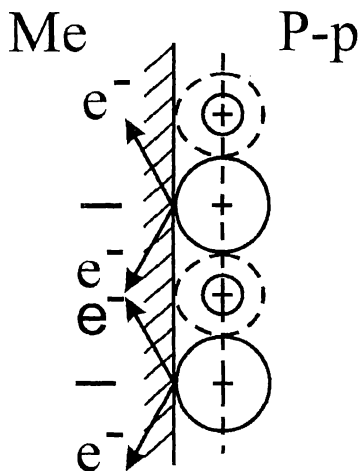


Рис. 13. Образование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе Ме - P-p

Вследствие этого в одной фазе образуется заряд равный, но противоположный по знаку в другой фазе. Именно таким образом возникает двойной электрический слой на границе металл-раствор. Обмен зарядов приводит к установлению скачка потенциалов между металлом и раствором элемента, т.е. ведет к установлению электродного потенциала. Абсолютную величину этого потенциала измерить нельзя, поэтому измеряют разность потенциалов двух электродов(ЭДС),а потом рассчитывают относительный электродный потенциал.

Таким образом, на современном этапе развития представлений о сравнительной системе металлов в их ряду оказался водород.

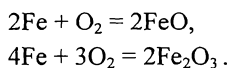
4. Типы химических реакций металлов

Анализ ряда напряжений дает много сведений относительно химического поведения металлов при реакциях в растворах и позволяет установить вероятность протекания окислительно-восстановительных реакций. Она становится возможной, если ЭДС(Е) будет положительной. Например, будет ли Zn окисляться в растворе NiSO_4 ? Из таблицы известно, что $\Phi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ В. Он меньше электродного потенциала никеля (-0,25 В). Так как $E = -0,25 - (-0,76) = +0,51$ В является положительной, то ясно, что Zn будет реагировать с ионами Ni.

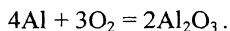
Можно оценить химическую активность. Чем левее расположен металл в ряду напряжения, тем он химически активнее, обладает большей способностью восстанавливать, легче окисляется и, наоборот, труднее выделяется из соединений. Чем правее металл в ряду напряжения, тем он менее активен, меньше способен восстанавливать, труднее окисляется, а получить его из соединений оказывается легче. Каждый металл ряда восстанавливает катионы всех последующих из растворов их солей. Металлы, стоящие левее водорода, восстанавливают его из растворов разбавленных кислот, а металлы, стоящие за водородом, не проявляют такого свойства.

Наиболее легко металлы реагируют со своими химическими антиподами - типичными неметаллами: O_2 , S, Hal. Чаще всего приходится сталкиваться с оксидами.

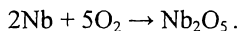
Рыхлый слой ржавчины - в основном оксиды железа:



Al покрыт на воздухе тонкой и прочной пленкой оксида алюминия:



Некоторые металлы оксиды образуют лишь при нагревании:

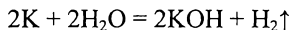


Щелочные металлы весьма энергично проводят реакцию окисления, а некоторые из них (Rb, Cs) даже самовозгораются. Такие металлы хранят под слоем керосина, так как на воздухе через некоторое время вместо куска металла перед нами окажутся продукты взаимодействия их оксидов с водой (типа NaOH) и с CO_2 из воздуха (Na_2CO_3). В ходе этого процесса образуется еще один тип соединений металла с кислородом - перекиси (Na_2O_2). Формально получается, что степень окисления кислорода = -1. Na - O - O - Na - неустойчивы, превращаются в оксид. Оксиды металлов называются основными, так как им соответствуют основания: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$.

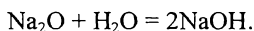
Щелочноземельные металлы образуют ионы труднее, чем щелочные, и менее подвержены окислению. По мере движения вправо по ряду на-

пряжения увеличивается сродство металла к электрону, возрастает стойкость металла к окислителю и уменьшается прочность оксидов. У Al, Zn, Pb и некоторых других проявляются амфотерные свойства (гидроксид Al является, как известно, и слабым основанием, и слабой кислотой).

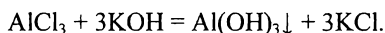
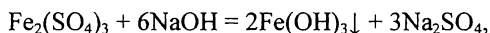
Основания могут быть получены разными способами. Растворимые в воде основания - щелочи получают непосредственно взаимодействием с водой активных металлов:



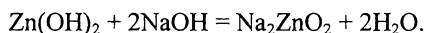
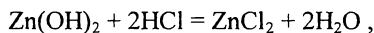
или оксидов:



Большинство оснований получается косвенным путем:



Амфотерные гидроксиды являются одновременно и основанием и кислотой:

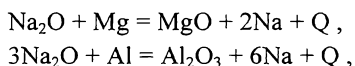


Все металлы, за исключением Au, непосредственно соединяются с S, образуя сульфиды (бинарное соединение). Правда, Pt реагирует только в мелкодробленном виде (губчатая Pt). Щелочные металлы, а также Mg и Ca реагируют с S при нагревании со взрывом. Zn, Al, Mg в порошке, смешанные с S, при нагревании вспыхивают. Остальные металлы, чем правее они расположены, тем спокойнее реагируют с S.

Все без исключения металлы имеют соединения с галогенами. Здесь наблюдается та же закономерность химической активности, как в реакции с кислородом и серой. Калий реагирует с бромом со взрывом, алюминий загорается в бrome спокойно, а другие металлы реагируют ещё менее энергично. Чтобы получить хлориды платины или золота, надо действовать "царской водкой" (смесью соляной кислоты с азотной).

Если сопоставить какой галоген активнее, то получим ряд, совпадающий с положением галогена в таблице Менделеева.

Способность одного металла передавать другому свои валентные электроны помогает получать их из исходного сырья, выделять из солей и оксидов. При этом нужно учитывать не только активность металла, но и прочность связи в образующихся вновь соединениях. Например, элементы второй и третьей группы – Mg или Al – могут вытеснить Na из оксида:



т.к. при этом получается выигрыш энергии в первом случае ~ 200 кДж/моль, а во втором – ещё больше – 1200 кДж/моль.

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что при химических взаимодействиях металлы отличаются от других элементов следующие особенности:

- Они в соединениях только положительны;
- В растворах образуют катионы;
- Типичным металлам соответствуют основания;
- Нетипичным – амфотерные гидроксиды, являющиеся как бы переходными соединениями от оснований к кислотам.

Комплексные соединения металлов

Металлы способны образовывать особый тип соединений, строение которых объяснимо с точки зрения учения о химических связях. К ним относятся $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и др. Они получили названия комплексные соединения. Состав их совершенно не согласуется с теми окислительными числами, которыми пользуются при составлении формул обычных соединений. В 1893 году профессор Альфред Вернер для объяснения строения и свойств таких соединений создал теорию, известную ныне как координационная теория. В металле подобного соединения в центре находится ион – комплексобразователь.

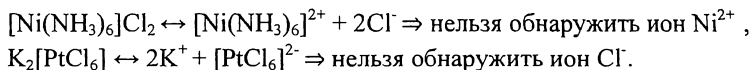
Вокруг него группируются (координируются) ионы, атомы или молекулы. Их число зависит от свойств комплексообразователя и называется координационным числом. Величина его определяется главным образом размерами, зарядом и строением электронной оболочки комплексообразователя. В приведенных выше примерах оно равно:

Атом комплексообразователь	Cu	Ag	Fe	Pt
Координационное число	4	2	6	6

Эти непосредственно связанные с центральным атомом (ионом) группировки составляют координационную сферу. При электролитической диссоциации они не отделяются от него. Следовательно, здесь связь иная, чем в молекуле электролита. Она осуществляется за счет неподеленной электронной пары координационных частиц, для которых ион – комплексообразователь предоставляет свои свободные орбитали. Рассмотрим процесс образования комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Если к раствору сульфата меди приливать раствор аммиака, то сначала выпадет осадок основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, который растворяется в избытке аммиака. Раствор приобретает ярко-синий цвет. Синяя окраска аммиачного раствора вызвана присутствием в нем комплексообразовательных ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, образовавшихся путем соединения к иону Cu^{2+} 4-х молекул аммиака. При испарении воды из раствора выделяются темно-синие кристаллы, состав которых выражается формулой $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ион Cu^{2+} является комплексообразователем.

Связь за счет неподеленной пары получила название донорно-акцепторной, или координативной связи. При этом атом, предоставляющий неподеленную пару для связи называется донором, а ион принимающий электроны называется акцептором. Эти названия произошли от французских слов: donner – отдавать; accepter – принимать. При написании формул комплексный ион заключается в квадратные скобки. Связь между комплексным ионом и другими частицами, входящими уже во внешнюю сферу координационного соединения, является ионногенной и по характеру близка к обычной ионной связи. Заряд комплексного иона равняется алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов (нейтральные молекулы не влияют на заряд), например: определим заряд иона Pt в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} = (4+) + (4 \cdot 0) + (-2) = +2$.

При растворении комплексной соли в воде ионы, находящиеся во внешней сфере, отщепляются; ионы или молекулы, находящиеся во внутренней сфере, остаются связанными с центральным ионом в недиссоциирующий (или весьма слабо диссоциирующий) комплекс:



На этом основании аналитически решают вопрос о составе комплексного иона. К комплексным солям относят также кристаллогидраты. Например, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассматривают как комплексную соль $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

Коррозия металлов и сплавов

Коррозия металлов и сплавов - это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств в результате взаимодействия с окружающей средой.

Обратите внимание на слово самопроизвольный. Это связано с тем, что металл, по сравнению с его соединениями обладает большим запасом энергии. Его мы создаем, когда получаем металл в чистом виде из исходного сырья (руды и т.д.). Вступая в реакции с ОС, металлы как бы стремятся перейти в ту форму, в которой они первоначально находились на Земле. Эта форма более устойчива и обладает меньшей энергией. Поэтому коррозия всегда сопровождается выделением энергии и $\Delta G_{\text{корр}} < 0$. Процесс коррозии – окислительно - восстановительный процесс, связанный с переходом электронов, например, $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

1. Типы коррозии

1) *Химическая коррозия* - разрушение металла под действием химических реагентов, когда среда, в которой протекает процесс, не электропроводна. Существуют следующие разновидности: а) газовая ($\text{O}_2, \text{SO}_2, \text{CO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2$ и т.п.). Часто встречается газовая при высоких температурах, когда на поверхности металла исключено наличие даже следов влаги. Это разрушение деталей нагревательных приборов, печей, образова-

ние окалины при прокатке металла, угар металла в доменном (мартеновском) процессе. Решающее влияние на скорость газовой коррозии оказывает состав среды и температуры. Окаинообразование на железе начинается при температуре $\approx 300^{\circ}\text{C}$, а при дальнейшем росте температуры быстро ускоряется.

С ростом давления газа или с увеличением содержания в нем O_2 скорость газовой коррозии также возрастает. Существенное влияние на скорость газовой коррозии и ее характер оказывают свойства плёнки оксидов, которые образуются при газовой коррозии. Так как газовая коррозия чаще всего протекает в окислительной среде, то образующиеся пленки являются оксидами разного состава и структуры. Пленки могут быть толщиной от мономолекулярных (т.е. диаметр молекулы) до нескольких миллиметров. Пленки до 400\AA не видимы глазом и обнаруживаются только специальными оптическими приборами ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ см}$). Плёнки толщиной $400\text{-}500\text{\AA}$ видны невооруженным глазом и обнаруживаются по появлению на металле радужной плёнки, которая возникает при нагревании металла. Существует зависимость между толщиной плёнки и её цветом при прокаливании железа в сухом воздухе:

d пленки, \AA	460	580	720	6000
цвет	желтый	красный	синий	черно-серый

И тогда образующая плёнка защищает металл от дальнейшей газовой коррозии. Однако защитное действие не связано с толщиной плёнки. Чтобы оксидная плёнка защищала металл, она должна быть беспористой, т.е. она образуется тогда, когда объем оксидов, составляющих плёнку не меньше, чем объем металла, из которого плёнка образовалась $V_{\text{ок}} / V_{\text{Me}} \geq 1$. Плёнка должна иметь хорошее сцепление с металлом, что бывает в случае, когда похожи кристаллическая решетка металла и оксида, а также близки коэффициенты термического расширения пленки и металла. Такими уникальными свойствами обладает плёнка на Al .

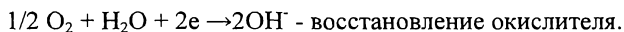
- б) атмосферная - разновидность газовой, но основную роль играют O_2 и пары H_2O ;
- в) коррозия в неэлектролитах (масла, нефть, нефтепродукты и т.п.).

Во всех случаях химической коррозии образуются продукты взаимодействия металла с химическим агентом, которые чаще всего остаются на металлической поверхности.

2) *Электрохимическая коррозия.* Она связана с обязательным возникновением разности потенциалов между двумя металлами или металлами и ионами. Происходит в следующих случаях:

- а) в растворах электролитов (самый распространённый случай - водный раствор);
- б) при контакте двух металлов (один более электроположительный, другой - менее);
- в) под действием блуждающих токов (развивается на трубопроводах, кабелях и других металлических предметах, находящихся в почве или имеющих с ней контакт, когда рядом находится постоянно действующий проводник электрического тока).

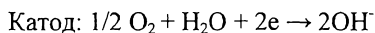
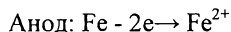
Независимо от механизма коррозия это окислительно-восстановительный процесс:



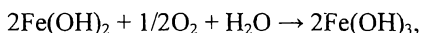
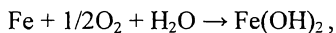
В случае химической коррозии этот процесс происходит в одном месте поверхности, нет пространственного разделения мест отдачи и приема электронов, нет электрохимических эффектов перетекания электронов, т.е. нет электрического тока.

В случае электрохимической коррозии отдача электронов металлам происходит в одном месте, а прием электронов (восстановление) - в другом месте поверхности металла. При этом электроны перетекают от места их появления к месту поглощения окислителем. Возникает направленный поток электронов - электрический ток. На поверхности появляются зоны с различными зарядами и различными протекающими на них процессами - гальванопары. Если гальванопары имеют микроскопические размеры и обусловлены различными примесями в основном металле, то их называют микропарами. Пример микропар - это включения углерода, карбидов в стали и чугуна, наличие на металле неравномерного слоя окалина, отложений разнородных металлов и т.д.. Пространственное разделение стадий процесса коррозий происходит таким образом,

что на анодном участке поверхности сосредоточен процесс окисления, растворения металла, а на катодном - восстановление окислителя:



В целом идут последовательные реакции:



Fe(OH)_3 и FeO(OH) - это ржавчина, оксид железа разной степени гидратации.

В этой записи не отражен материал катода, и это не случайно: катодом может быть любое включение в металлическую поверхность, на котором возможен процесс восстановления окислителя.

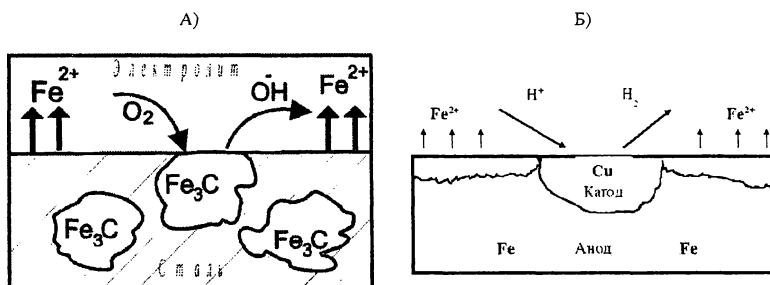


Рис. 14 Схемы коррозии с образованием микропары:

А - в нейтральной среде, Б - в кислой среде

В нейтральных средах коррозия идет с поглощением O_2 , в кислых - с выделением H_2 . При электрохимической коррозии основные разрушения сосредоточены у анодных зон, а катодные участки практически не подвергаются коррозии.

При контакте двух различных металлов, когда их поверхности имеют большие размеры, возникают микропары. Например, при клепке

стальных конструкций алюминиевыми заклёпками конструкция будет катодом, а заклёпка - анодом, и быстро разрушится. Другой пример образования макропар - это использование латунных муфт и вентелей (латунь - это сплав меди и цинка) на водопроводных сетях: здесь сплав Cu является катодом макропары и практически не разрушается, но зато стальная труба (Fe - основа) в месте резьбы является анодом и быстро выходит из строя. Хотя анодный и катодный процессы пространственно разделены при электрохимической коррозии, но тесно взаимосвязаны и не могут протекать один без другого. Если каким-либо способом прекратить один из процессов, то прекратится и другой.

Как можно заранее, не проводя опытов, определить, какой металл будет катодом, а какой - анодом в данной гальванопаре? То есть, какой металл будет разрушаться? Необходимо обратиться к теории электродных потенциалов, к ряду напряжений металлов.

Зная нормальные потенциалы металлов, можно с достаточной достоверностью предвидеть их поведение в растворах кислот: все металлы, имеющие потенциал отрицательнее водородного, т.е. отрицательный потенциал, будут подвергаться кислотной коррозии с выделением водорода. Если коррозия проходит не с выделением водорода, а с поглощением кислорода, как это имеет место в нейтральных щелочных средах, то для определения возможности коррозии можно использовать кислородный электрод (экспериментально выполнить его трудно, так как трудно найти металл, на котором бы протекала реакция кислородного электрода). Для нейтральных сред найдено, что потенциал кислородного электрода (отн. н.в.э.) = + 0,815В.

Металлы с потенциалом выше 0, но меньше 0,815В подвергаются коррозии с поглощением O_2 . Говорят: идет коррозия с кислородной деполаризацией. Из ряда напряжений видно, что только благородные металлы, имеющие электродные потенциалы более +0,815В, не подвергаются коррозии с поглощением O_2 , а тем более - с выделением H_2 . Для их коррозии необходим такой окислитель, потенциал которого был бы положительнее их нормальных электродных потенциалов. Когда металл находится в каких-то произвольных элементах (а не в растворах собственных солей), их электродные потенциалы отличаются

от нормальных электродных потенциалов (это стационарные потенциалы).

Если два листа алюминия склепаны медной заклепкой, то через некоторое время алюминий вокруг заклепки разрушится и заклепка вылетит. В гальванической паре Cu-Al анодом является Al, а Cu - катодом. Zn по отношению к стали будет анодом, а Sn - катодом. Обратимся к таблицам нормальных электродных потенциалов этих металлов:

$$\Phi^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В,}$$

$$\Phi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В,}$$

$$\Phi^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,662 \text{ В,}$$

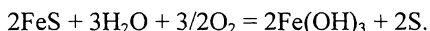
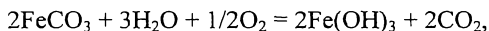
$$\Phi^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,136 \text{ В,}$$

$$\Phi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = -0,334 \text{ В.}$$

3) *Коррозия под действием блуждающих токов.* Электрические токи в земле, ответвляющиеся от рельсов трамвая, метро, электрифицированных железных дорог, работающих на постоянном токе, сварочных агрегатов, называются блуждающими токами. Та часть металлического подземного сооружения, из которого электрический ток выходит в землю, является анодом. При прохождении тока во влажной земле происходит электролиз, и на аноде выделяется O_2 , который окисляет и разъедает металл. Участок подземного сооружения, куда приходят блуждающие токи, называется катодной зоной. В ней потенциал металлического сооружения относительно земли отрицателен, а сооружение не подвергается электрокоррозии. Разрушающему действию электрокоррозии подвергается анодная зона, т.е. тот участок металлической конструкции, откуда выходит попавший в нее электрический ток. Переменный ток вызывает значительно меньшую коррозию, чем постоянный. Последний иногда приводит к полному разрушению созданных над землей конструкций (сооружений). Установлено, что блуждающий ток в 1 А, текущий по металлическому сооружению в течение года, разъедает ~ 9 кг Fe или ~ 36 кг Pb. Основными средствами борьбы с коррозией блуждающими токами

являются электрические методы защиты: катодная защита и защита протекторами.

4) *Биологические и другие специальные типы коррозии.* Биокоррозия вызывается бактериями, такими как железобактерии, серобактерии - сульфат-восстанавливающие бактерии (СВБ). Железобактерии способствуют превращению иона Fe^{2+} в Fe^{3+} и используют энергию этого процесса для своего дыхания (поддержание жизни). Пищей для них является углерод неорганических веществ, CO_2 . Железобактерии используют не само железо, а его соединения - продукты химической коррозии. Они карбонат или сульфид железа (II) превращают в гидроксид железа (III):



Рыхлый гидроксид железа (III) не препятствует дальнейшей коррозии, значит железобактерии благоприятствуют химической коррозии. Пищей для СВБ являются сульфат-ионы, часто находящиеся в природных водах.

Действие СВБ: $S^{+6}O_4 + 5H_2 \rightarrow H_2S^{-2} + 4H_2O$ - сероводородная вода, или кислота, которая способствует коррозии.

Колонии (скопления) бактерий привлекают других организмов – ракушка дрейсена, водоросли.

5) Коррозия под действием различных видов излучений: радиоактивного, ионизирующего – радиационные повреждения. Иногда явного повреждения металла нет, а свойства металла меняются. Установлено, что происходит смещение атомов из их положений в кристаллической решетке. Экспериментально доказано, что для этого требуется энергия в 25 вольт. 1) выбиваются атомы – ионы из узлов кристаллической решетки, появляются свободные места – вакансии. 2) выбитый атом сталкивается с другими, сдвигая их с места – дефекты кристаллической решетки, появляются микротрещины. Предел прочности в результате облучения снижается в два раза.

2. Виды коррозионного разрушения(рис.15 а,б,в,г,д,е,ж,з,и).

1) Сплошная коррозия:

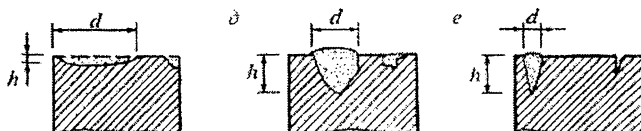


Рис.15 Виды коррозионного разрушения

- а) Сплошная равномерная коррозия тогда, когда продукты коррозии покрывают всю поверхность .
- б) Неравномерная, появляются бугорки ржавчины, под ними, как правило, имеются углубления – каверны.
- в) Селективное коррозионное разрушение, когда один из компонентов сплава растворяется быстрее, чем другой.

2) Местная коррозия:

- г) Коррозия пятнами, когда диаметр поражения (d) больше чем глубина проникновения (h).



- д) Язвенная – $d \approx h$.
- е) Точечная – питтинговая – диаметр разрушенного участка (d) меньше, чем глубина проникновения (h).
- ж) Межкристаллитная, внутрикристаллитная ($и$) и подвехностная ($з$), когда разрушение происходит по границам кристаллических зерен и внутри.



Местная коррозия (г, д, е, ж, з, и) более опасна, чем сплошная (а, б, в), т.к. при небольших потерях металла выходит из строя целая конструкция (мост, вышка и т.д.).

- г) влияние температуры;
- д) скорость движения коррозионной среды.

4. Методы защиты от коррозии

1) Изоляция металлов:

- Неметаллические покрытия (краски, лаки, эмали);
- Металлические покрытия Cr, Ni, Cu, Cd, Zn;
- Солевые пленки, поверхностное легирование (окисление, фосфатирование).

2) Обработка коррозионной среды: обескислороживание, ингибирование;

3) Изменение электродного потенциала.

Этот раздел студенты изучают самостоятельно.

S – металлы

К s-металлам относятся элементы, у которых валентными являются только s-электроны: один (у щелочных металлов) или два (у металлов главной подгруппы второй группы).

Щелочные металлы – это элементы главной подгруппы первой группы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr (радиоактивный элемент). Получили название щелочные, потому что большинство их соединений растворимы в воде. По-славянски “выщелачивать” означает “растворять”. При их растворении в воде получаются растворимые гидроксиды, называемые щелочами.

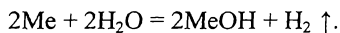
Щелочным металлом начинается каждый период таблицы Менделеева, кроме первого. Электронная конфигурация внешнего уровня ns^1 . Единственный валентный электрон слабо связан с ядром и легко может быть удален из атома, в каждом периоде щелочной металл имеет наименьший среди всех элементов потенциал ионизации (ПИ) атома и самую маленькую электропроводность (ЭО) (табл. 1)

Элемент	Металлический радиус, пм	Ионный радиус, пм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	ρ , г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	E° (ме ²⁺ /ме), В
Li	152	78	5,32	0,98	0,53	181	1347	-3,4
Na	190	98	5,14	0,93	0,97	98	883	-2,71
K	227	133	4,34	0,82	0,86	64	774	-2,92
Rb	248	149	4,18	0,82	1,53	39	688	-2,92
Cs	265	165	3,89	0,79	1,87	28	678	-2,92

Табл. 1. Некоторые свойства щелочных металлов

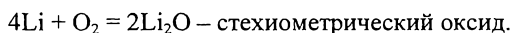
Щелочные металлы в виде простых веществ – очень сильные восстановители (большие отрицательные значения E°). Из-за высокой химической активности по отношению к воде, кислороду, азоту их хранят под слоем керосина. Чтобы провести реакцию отрезают кусочек скальпелем прямо в керосине, в атмосфере аргона тщательно очищают поверхность и только тогда образец вводят в химическую реакцию.

Все щелочные металлы взаимодействуют с водой, выделяя водород:

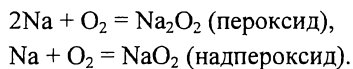


С Li эта реакция протекает достаточно спокойно, а с Na и K – очень бурно. Если масса металла больше одного грамма, возможен взрыв – это под действием теплоты реакции выделяющейся водород реагирует с кислородом воздуха.

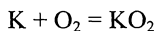
Продукты горения на воздухе имеют разный состав, в зависимости от металла:



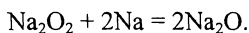
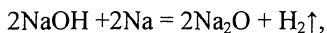
При горения натрия на воздухе образуется перекись (пероксид) Na_2O_2 и небольшая примесь надперекиси (надпероксида) NaO_2 :



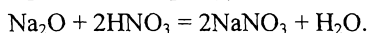
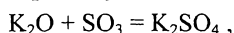
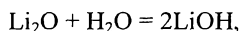
В продуктах горения K, Rb, Cs содержатся в основном надпероксиды:



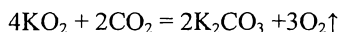
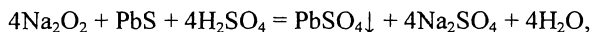
Для получения стехиометрических оксидов Na и K (Na_2O ; K_2O) нагревают смеси гидроксида, пероксида или надпероксида с избытком Me в отсутствие O_2 :



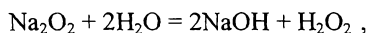
Оксиды щелочных металлов – это типичные основные оксиды: они реагируют с H_2O , кислотными оксидами и кислотами:



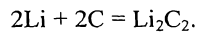
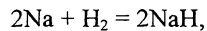
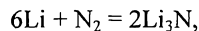
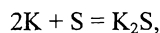
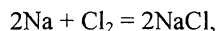
Переокиси и надпереокиси проявляют свойства сильных окислителей:



Они интенсивно взаимодействуют с H_2O ; образуя гидроксиды:

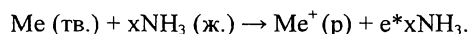


Щелочные металлы реагируют со многими элементами (не только с O_2): при нагревании соединяются с водородом с образованием гидридов; галогенами с образованием галогенидов; с серой с образованием сульфидов; с азотом с образованием нитридов; с фосфором с образованием фосфидов; с кремнием с образованием силицидов:



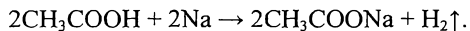
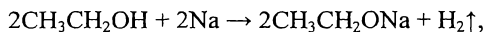
При нагревании реагирует с другими металлами, образуя интерметаллиды.

Щелочные металлы хорошо растворимы в жидком аммиаке и его органических производных – аминах (RNH_2). Щелочной металл теряет электрон, который сольватируется молекулами NH_3 :



Сольватированные электроны придают растворам синий цвет, который не зависит от природы металла.

Щелочные металлы могут взаимодействовать со многими органическими веществами: спиртами (с образованием алкоголятов), кислотами (с образованием солей):



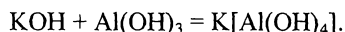
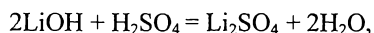
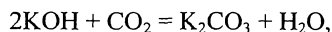
Качественной реакцией на щелочные металлы и их соединения служит окраска пламени, в которое вносят вещество. Например, соли натрия окрашивают пламя в интенсивно желтый цвет, который вызван спектральным переходом между возбужденным ($3p^1$) и основным ($3s^1$) электронными состояниями атома натрия. Окраска пламени от веществ, содержащих:

Литий – коричнево-красный цвет,

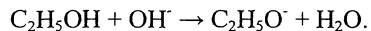
Калий – фиолетовый,

Рубидий и цезий – розово-фиолетовый.

Гидроксиды щелочных металлов MeOH – белые, гигроскопичные вещества, прекрасно растворимые в воде. Их водные растворы (щелочи) являются сильными основаниями. Они участвуют во всех реакциях, характерных для оснований, - реагируют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными гидроксидами:

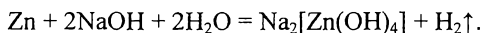
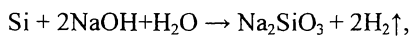


Еще более сильные основные свойства проявляют спиртовые растворы MeOH – это связано с образованием этилат-ионов:

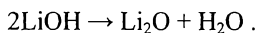


Спиртовые растворы NaOH и KOH используют в органической химии для отщепления галогенводородов от галогенсодержащих соединений.

Щелочи реагируют со многими неметаллами. Кремний и амфотерные металлы (Be, Al, Zn) растворяются в них с выделением водорода:



Гидроксиды щелочных металлов при нагревании плавятся и испаряются без разложения, за исключением LiOH, который при прокаливании разлагается на оксид и воду:



Щелочные металлы могут образовывать комплексные соединения, в которых ионы играют роль центрального атома. В разбавленных водных растворах ионы Me^+ существуют в виде аквакомплексов. Такие же комплексы есть и в твердом кристаллогидрате. Так, в состав кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ входят ионы $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Известны аммиачные комплексы $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ и $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$.

Комплексные соединения щелочных металлов с искусственными лигандами, в частности, с краун-эфирами (циклические полиэфиры). Например, 18-краун-6 эфир (18 – общее число атомов в цикле, 6 – число атомов кислорода) (рис.17).

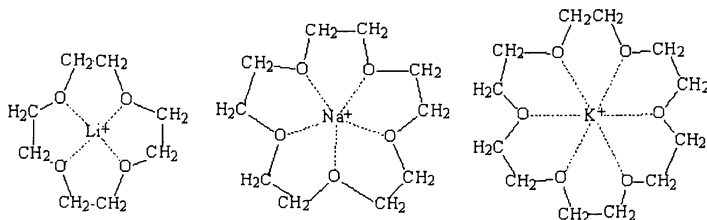


Рис. 17. Ионы M^+ , располагающиеся в центре краун-эфиров

Применение соединений щелочных металлов: самые многотоннажные производства – это NaOH и Na_2CO_3 .

Карбонат натрия Na_2CO_3 – сода стиральная,

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 – питьевая сода,

KNO_3 – в удобрениях,

Поташ K_2CO_3 – стекло, мыло,

Li – литиевые аккумуляторы,

Rb, Cs – в фотоэлементах.

Na и K – жизненно важные элементы. В организме человека содержится в среднем 170 г. K^+ и 90 г. Na^+ – это компоненты внутриклеточ-

ной и межклеточной жидкости, участвуют в передаче нервных импульсов и работе мышц. Внутри клеток калия больше, чем снаружи, а натрия – наоборот. Градиент концентрации этих ионов создает на мембране клетки электрический потенциал, величина которого зависит от соотношения концентраций этих ионов. В клеточных мембранах действуют специальные ионные каналы, по которым происходит перенос ионов Na^+ и K^+ .

Металлы главной подгруппы второй группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Они имеют характерный серебристо-белый цвет. Ca, Sr, Ba – щелочноземельные элементы: происходит от слова “земля”, обозначающие плохо растворимое соединение. При смачивании водой оксидов этих металлов образуется щелочная среда, эти оксиды стали называть щелочными землями, а элементы - щелочноземельными.

По электронному строению они похожи на щелочные металлы: на внешнем уровне содержат 2s-электрона: ns^2 . Устойчивой является степень окисления +2. В ряду Be – Ba монотонно изменяются свойства атомов: увеличиваются атомные и ионные радиусы, уменьшаются ПИ (табл. 2).

Элемент	Металлический радиус, пм	Ионный радиус, пм	ПИ, эВ	ЭО по Полингу	Плотность, ρ г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	E° (Me^{2+}/Me), В
Be	113	34	9,32	1,57	1,85	1287	29,70	-1,97
Mg	160	78	7,65	1,31	1,74	649	1105	-2,36
Ca	197	106	6,11	1,00	1,55	839	1494	-2,84
Sr	215	127	5,70	0,95	2,54	768	1381	-2,92
Ba	217	148	5,21	0,89	3,59	727	1637	-2,92

Табл. 2 Свойства металлов второй группы

По сравнению с щелочными металлами, металлы второй группы обладают большей плотностью (ρ) и более высокими температурами плавления и кипения. Это свидетельствует о том, что металлическая связь у них прочнее – в её образовании участвуют оба s-электрона. Изменение свойств простых веществ объясняется тем, что металлы этой группы имеют разные типы кристаллической решетки. Самый тугоплав-

кий и с низкой плотностью – Ве – используют в самолето – и ракетостроении – ценный компонент сплавов.

В земной коре все эти металлы встречаются в виде Me^{2+} . Больше всего Mg^{2+} и Ca^{2+} (2-3 масс. %).

$MgCO_3$ – магнезит,

$CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – доломит,

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналит,

$CaCO_3$ – кальцит (мел, мрамор, известняк),

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс,

CaF_2 – флюорит,

$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ – апатит,

$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ или $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ – берилл, это алюмосиликат (окраска зависит от примесей).

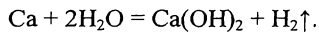
Если вместо Al^{3+} в алюмосиликате использовать Cr^{3+} - окраска - зеленая, их называли изумрудами, если добавить Fe^{3+} , получается цвет морской волны – аквамарин.

Ba, Sr встречаются в виде сульфатов и карбонатов ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $BaCO_3$, $SrCO_3$).

Химическая активность увеличивается в ряду Ве – Mg – Ca – Sr – Ba (см. E°). Ве и Mg покрыты тонкой оксидной пленкой, поэтому они менее активны, чем щелочноземельные. Различие в реакционной способности хорошо проявляется в реакциях с водой. Ве не взаимодействует с холодной водой, очень медленно с горячей и с водяным паром. Mg медленно растворяется в холодной воде, но бурно с паром:

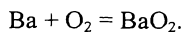
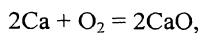


Ca, Sr, Ba энергично взаимодействуют с холодной водой:

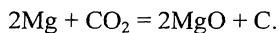


В отличие от устойчивых на воздухе Ве и Mg щелочноземельные металлы, как щелочные, хранят под керосином или в запаянных металлических банках.

При взаимодействии с кислородом все металлы второй группы образуют оксиды, а для Ba при 500 °C устойчивым является пероксид:

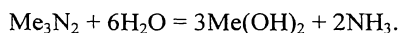


Для магния очень высокое химическое сродство к кислороду. Магниевая лента горит даже в атмосфере CO_2 , отбирая у него O_2 :

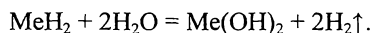


Из-за этого горящий магний нельзя тушить углекислотным огнетушителем!

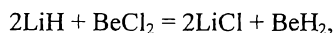
Бериллий, как и магний, очень активно взаимодействует с кислородом, и если бы не его ядовитость и дороговизна, то он нашел бы широкое применение в металлотермии для восстановления металлов из оксидов. При сгорании Be и Mg на воздухе наряду с оксидами образуются нитриды Me_3N_2 . Водой нитриды гидролизуются (Be_3N_2 - очень медленно):



Все металлы второй группы, кроме Be, реагируют с водородом при нагревании, образуя солеподобные гидриды MeH_2 , легко взаимодействующие с водой:

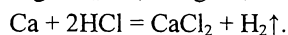
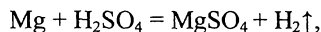


Изучается возможность использования гидридов для хранения и выделения водорода. Гидрид бериллия, в котором содержание водорода наибольшее среди всех гидридов металлов, получают с помощью обменной реакции:

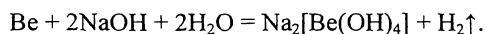


проводимой в органическом растворителе – диэтиловом эфире.

Все металлы второй группы вытесняют водород из кислот:

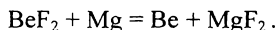


Бериллий – амфотерный металл, поэтому он растворяется также в растворах щелочей:

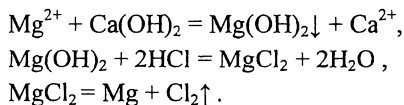


У щелочноземельных металлов, как и у щелочных металлов, атомные спектры содержат линии в видимой области, поэтому окраску пламени их соединениями можно использовать как качественную реакцию. Кальций окрашивает пламя в кирпично-красный цвет, стронций окрашивает пламя в карминово-красный цвет, а барий окрашивает пламя в желто-зеленый цвет.

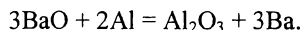
Для получения металлов второй группы используют различные реакции восстановления. Бериллий восстанавливают магнием из фторида:



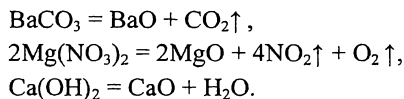
Магний в промышленности получают из морской воды. Ионы магния, содержащиеся в морской воде, осаждают в виде гидроксида, который затем переводят в хлорид и подвергают электролизу его расплав:



Кальций и стронций также получают электролизом расплавов хлоридов, а барий восстанавливают из оксида с помощью алюминотермии:

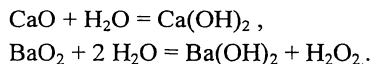


Оксиды металлов второй группы получают термическим разложением солей или гидроксидов:

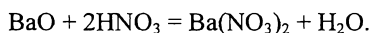
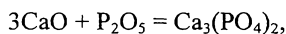


CaO часто называют негашеной известью, а Ca(OH)₂ – гашеной известью.

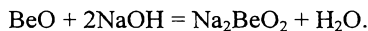
Все оксиды и пероксиды щелочноземельных металлов реагируют с водой, образуя щелочи, например:



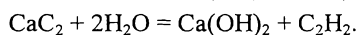
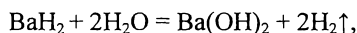
Оксиды щелочноземельных металлов проявляют свойства типичных основных оксидов, они реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



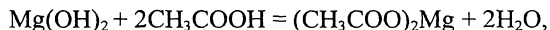
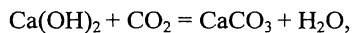
Оксид бериллия обладает амфотерными свойствами, он реагирует с щелочами только при сплавлении:



Для получения гидроксидов металлов второй группы можно использовать реакции бинарных соединений (гидридов, сульфидов, нитридов, карбидов) этих металлов с водой:

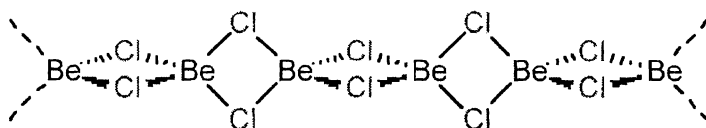


В ряду гидроксидов $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ повышается растворимость оснований в воде и увеличивается их сила. $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерный; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы; гидроксиды щелочноземельных металлов – сильные основания. Все они реагируют с кислотными оксидами и кислотами:

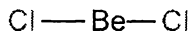


а $\text{Be}(\text{OH})_2$ – вдобавок - с щелочами.

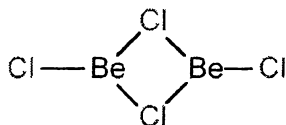
Как видно, свойства бериллия во многом отличаются от свойств его аналогов по группе. Это проявляется и в том, что бериллий способен образовывать ковалентные, а не ионные связи с неметаллами, в частности, с галогенами. Например, хлорид бериллия в твердой фазе состоит из бесконечных цепочек, в которых атом бериллия находится в тетраэдрическом окружении атомов хлора (sp^3 – гибридизации бериллия). Из 4 ковалентных связей $\text{Be} - \text{Cl}$ две образованы по обменному механизму и две по донорно-акцепторному. При нагревании цепочки разрушаются, и в парах существуют димерные и мономерные молекулы BeCl_2 . Последние имеют линейную форму, что соответствует sp -гибридному состоянию Be .



(a)



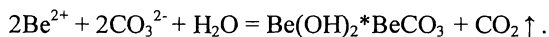
(b)



(c)

Рис. 18. Структура молекулы BeCl_2 в твердой (a) и газовой (b,c) фазах

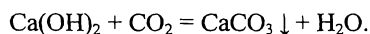
Важную роль в химии элементов второй группы играют их карбонаты. При взаимодействии солей Be и Mg с растворимыми карбонатами из-за гидролиза образуются осадки основных солей:



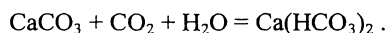
Средние карбонаты осаждают с помощью гидрокарбоната натрия:



Карбонаты щелочноземельных металлов образуются при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида:

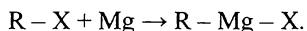


Все они нерастворимы в воде, но растворимость заметно растет при насыщении раствора CO_2 из-за образования кислых солей:



Карбонат кальция CaCO_3 – важнейшее природное соединение. В природе существуют две его полиморфные модификации – кальцит и арагонит, незначительно различающиеся кристаллической структурой. Чаще встречается кальцит – именно он является главной составной частью известняка и мела. Мрамор и жемчуг представляют собой сложные смеси кальцита и арагонита.

Щелочноземельные металлы способны вступать в реакции со многими органическими веществами, образуя магниорганические соединения типа $R - Mg - X$, где R – углеводородный радикал алкильный или арильный, X – галоген, называемые реактивами Гриньяра. Для их получения к магниевой стружке добавляют раствор соответствующего галогеналкана в диэтиловом эфире, при этом происходит экзотермическая реакция:



Реактивы Гриньяра проявляют сильные нуклеофильные свойства, их используют в органическом синтезе для создания связей $C - C$ и наращивания углеродной цепи.

Самым известным природным комплексным соединением металлов второй группы является хлорофилл – макроциклический комплекс Mg^{2+} , играющий фундаментальную роль в процессе фотосинтеза. Аналогично ионам щелочных металлов Me^{2+} способны образовывать аквакомплексы $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ в водных растворах, а также очень прочные хелатные комплексы с этилендиаминатетраацетатом и макроскопическими лигандами – краун-эфирами. Соли этилендиаминатетраацетата способны переводить в раствор малорастворимые соединения щелочноземельных металлов, например, карбонаты. Образование окрашенных комплексов Me^{2+} с этилендиаминатетраацетатом используют в аналитической химии для количественного определения содержания этих ионов в растворе методом титрования.

Среди элементов второй группы важную роль в биологии играют Mg и Ca , остальные, напротив, высокотоксичны. В организме человека в среднем содержится 20 г Mg и около 1 кг Ca . Почти весь Ca содержится в костях скелета и зубах. Кости состоят преимущественно из гидроксипатита $Ca_5(PO_4)_3OH$. Ионы Ca^{2+} регулируют некоторые внутриклеточные процессы, принимают участие в передаче нервных импульсов и сокращении мышц. Магний благодаря способности Mg^{2+} взаимодействовать с фосфат-ионами регулирует образование и свойства природных фосфатов – нуклеиновых кислот и АТФ. Mg^{2+} входят в состав нескольких сотен ферментов, катализирующих синтез ДНК, РНК и АТФ и многие реакции с АТФ.

Р – элементы

Бор открыли французские химики Гей – Люссак и Тенар в 1808 году. Название получил от минерала буры, в котором он был обнаружен, boгах – бура (лат.).

Алюминий открыл датский физик Эрстел в 1823 году. Название получил от alumen – квасцы.

Галлий открыл французский химик Лекок де Буабодран в 1875 году. Назвал его в честь своей родины – Франции, которая тогда носила название Галлия.

Индий открыли немецкие ученые Рейх и Рихтор в 1863 году. Название связали с яркой линией цвета индиго, которая обнаружена в спектре индия.

Таллий открыл английский ученый Крукс в 1861 году. Название (от греч. tallos – зеленая ветвь) связано с зеленой линией в спектре этого элемента.

Р – металлы

К р – металлам относятся все элементы III А группы, кроме бора, а также элементы IV А группы (14 группы) Sn, Pb и элементы V А группы (15 гр.) Bi.

III А	IV А	V А
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

Рис. 19. Р - металлы

У всех этих металлов есть ряд общих свойств, вызванных сходством электронного строения атома. Подобно металлам, все они характеризуются незавершенным пр – уровнем, на котором содержится от 1 до 3 электронов. В отличие от неметаллов, первая энергия ионизации атомов невелика, не превышает 7,4 эВ (Pb).

Простые вещества представляют собой мягкие, легкоплавкие металлы. Их плотность растет с увеличением номера периода и меняется от 2,7 (Al) до 11,8 г/см³ (Tl). Ga и Bi – одни из немногих веществ, у которых плотность жидкости больше, чем твердой фазы.

Кристаллическая структура простых веществ разнообразна. Часть из них (Al, In, Tl, Pb) кристаллизуются в плотнейших структурах, галлий состоит из слабо связанных димеров Ga₂, а Sn и Bi имеют несколько аллотропных модификаций. Химическая активность р – металлов в целом значительно ниже, чем у s – металлов, хотя все они за исключением Bi находятся в ряду напряжений слева от H₂ и растворяются в кислотах с выделением H₂.

В соединениях элементы проявляют только положительные степени окисления +n и +(n-2), причем с увеличением номера периода последняя степень окисления становится все более устойчивой. Это объясняется так называемым «эффектом инертной пары» - валентные ns₂ электроны при n = 5 и n = 6 сильно связаны с ядром, что затрудняет их участие в образовании химических связей.

E°	Al, n=3	Ga, n=3	In, n=3	Tl, n=3	Sn, n=4	Pb, n=4	Bi, n=5
E°(M ⁿ⁺ /M), В	-1,68	-0,55	-0,34	0,72	0,01	0,78	0,99
E°(M ⁽ⁿ⁻²⁾⁺ /M), В			-0,18	-0,34	-0,14	-0,13	0,32

Табл. 3. Стандартные электродные потенциалы р – металлов

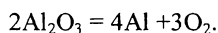
Как видно из значений стандартных электродных потенциалов р – металлов, восстанавливающая способность металлов с ростом порядкового номера уменьшается, а окислительная способность ионов растет – соединения металлов шестого периода в высших степенях окисления (Tl³⁺, Pb⁴⁺, Bi⁵⁺) являются довольно сильными окислителями. Подробно рассмотрим свойства только одного р - металла – **алюминия**. Это самый распространенный металл в земной коре (~8 масс %). Из-за высокого сродства к кислороду Al в виде простого вещества не встречается в природе. Он входит в состав более 270 минералов, из которых важнейшие – глиноземы (Al₂O₃), бокситы (Al₂O₃ * xH₂O), криолит (Na₃AlF₆), рубин (Al₂O₃ с примесью Cr₂O₃), сапфир (Al₂O₃ с примесью Fe₂O₃). В виде си-

ликатов Al содержится в таких породах, как глины, слюды и полевые шпаты.

Простое вещество Al – серебристо-белый, легкий металл, обладающий высокой пластичностью, тепло- и электропроводностью. Его поверхность покрыта очень тонкой оксидной пленкой (толщина 1-100 нм). Ее можно снять механически или разрушить, добавляя раствор Hg (NO₃)₂. Al вытесняет Hg из ее соли, и образуется амальгама – сплав Al и Hg, и целостность оксидной пленки нарушается Al реагирует с водой, вытесняя из нее водород:



поэтому Al нельзя получить из водного раствора его солей. Основной промышленный способ получения Al – электролиз расплава Al₂O₃ в расплавленном криолите:



Оксид алюминия (Al₂O₃) – очень тугоплавкий (T_{пл} >2000°C). Добавление к нему криолита Na₃AlF₆ снижает температуру плавления боксита до ~950°C, при этой температуре проводят электролиз. В качестве электродного материала используют углерод. Катодом служит графитовое дно ванны электролизера* (рис.19), на котором накапливается расплавленный Al. Аноды тоже изготавливают из графита. В процессе электролиза на аноде выделяется кислород: 2O²⁻ - 4e → O₂, который окисляет графит до CO₂. Поэтому при электролизе анод постепенно выгорает. На одну тонну Al расходуется больше 500 кг графита, при этом в атмосферу выделяется большое количество парникового газа CO₂. Производство Al очень энергоемко (на одну тонну Al – 15000 кВт электричества). Поэтому заводы по производству алюминия стоят вблизи крупных электростанций.

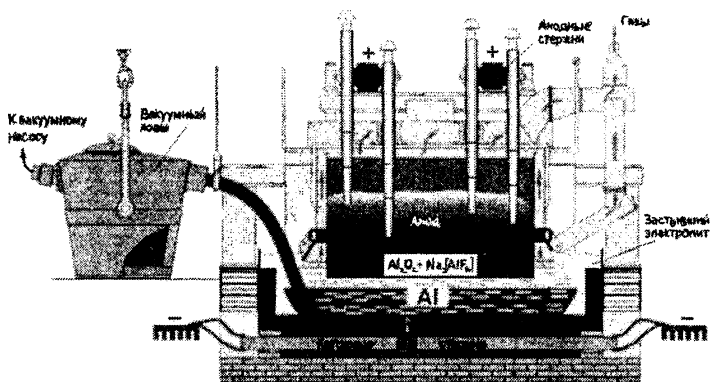
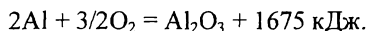


Рис. 20. Электролизер для производства алюминия

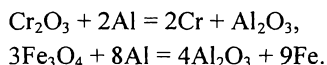
Среди металлов по практической важности Al находится на втором месте после Fe, от которого его отличает легкость (почти в 3 раза легче стали), высокая электропроводность и стойкость к коррозии. Из Al изготавливают провода и конденсаторы, бытовую посуду, фольгу. Чистый Al – мягкий и пластичный, что ограничивает его применение в технике. Для увеличения прочности мелкий порошок Al, получаемый распылением жидкого Al, смешивают с оксидом Al и сжимают в прессе при температуре чуть ниже температуры плавления Al, при этом образуется композитный материал, в несколько раз более прочный, чем Al. Особенно перспективно создание композитов на основе тончайших волокон Al_2O_3 , равномерно распределенных в металле. Они сочетают легкость и высокую твердость, что делает их перспективными в автомобиле- и самолетостроении.

Al легко образует сплавы с другими металлами. Такие сплавы содержат обычно Cu, Mg, Ni и Zn. Cu, Ni и Zn повышают прочность металла и его твердость а Mg – его коррозионную устойчивость. Самые распространенные сплавы: дюраль (Al 95%, Cu 4%, Mg, Fe, Si 1%), силумин (сплав из Al и Si (16% Si)), алюминиевая бронза (сплав содержит 89% Cu). Сплавы Al широко применяются в автомобиле -, судо- и самолетостроении, в производстве электрических проводов. Мировое производство Al больше 70 млн т в год (больше из металлов производится только Fe).

Al – очень активный металл. Окисление Al кислородом происходит с большим выделением Q, что свидетельствует о высоком сродстве Al к O₂:



Благодаря этому свойству Al используется для восстановления ряда металлов из их оксидов методом алюмотермии:



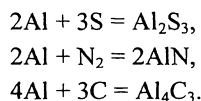
Al способен отнимать O₂ у сложных веществ, например, у нитратов, восстанавливая их до азота:



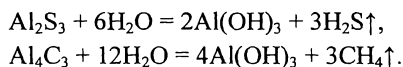
Уже при комнатной температуре Al реагирует активно со всеми галогенами, образуя галогениды AlX₃. В отличие от ионных галогенидов s-металлов, галогениды Al имеют сплошную (AlCl₃) или молекулярную (AlBr₃, AlI₃) структуру. При нагревании они испаряются, не плавясь, в парах состоят из молекул Al₂X₆, напоминающих по структуре B₂H₆.

Галогениды алюминия - очень хорошие акцепторы электронов (кислоты Льюиса), в этом качестве они участвуют во многих органических реакциях.

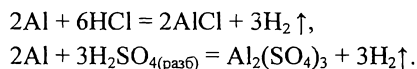
При нагревании Al взаимодействует с другими неметаллами, образуя бинарные соединения:



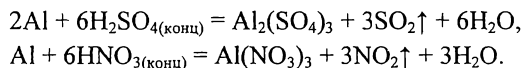
Некоторые из них полностью гидролизуются водой:



Al легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации и разбавленной серной кислоте с выделением H₂:



Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 на холоде не действуют на Al. При нагревании Al способен восстанавливать эти кислоты без выделения H_2 :



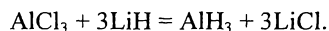
Будучи амфотерным металлом, Al растворяется в растворах щелочей с образованием комплексных солей – алюминатов:



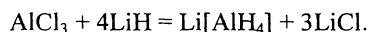
Для Al в водных растворах характерно координационное число 6, поэтому в реакции образовались тетрагидроксодиакваалюминат - ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, однако часто для записей употребляют упрощенную форму $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Соединения алюминия

Гидрид алюминия AlH_3 – твердое нелетучее вещество, имеющее каркасное строение $(\text{AlH}_3)_n$. Он не образуется непосредственно из элементов, его получают с помощью обменной реакции между AlCl_3 и гидридом Li, проводимой в неводном растворе:



При избытке LiH происходит образование алюмогидрида лития:



Алюмогидрид лития используется в органической химии в качестве сильного восстановителя – источника атомов водорода. С его помощью нитросоединения RNO_2 превращают в амины RNH_2 , альдегиды $\text{RCH} = \text{O}$, в спирты RCH_2OH . Алюмогидрид лития хорошо реагирует с водой:



что используется для осушения органических растворителей.

Оксид алюминия Al_2O_3 образует несколько кристаллических модификаций. Корунд $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ – белый тугоплавкий порошок, по твердости близкий к алмазу, химически очень инертен. Он не реагирует с рас-

творами кислот и щелочей, его можно растворить только в расплавленной щелочи:

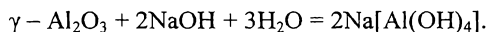
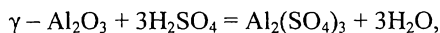


Такая растворимость объясняется прочностью кристаллической структуры корунда. При осторожном нагревании гидроксида алюминия ниже 400°C происходит его дегидратация:

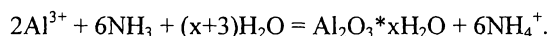


и образуется другая кристаллическая модификация – γ – Al_2O_3 , химически значительно более активная.

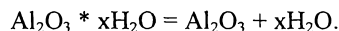
Он растворяется в кислотах и щелочах:



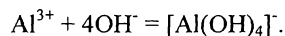
При сильном нагревании γ - Al_2O_3 превращается в корунд (α - Al_2O_3). Гидроксид алюминия выделяется в виде аморфного осадка переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При действии аммиака на водные растворы солей Al^{3+} идет реакция:



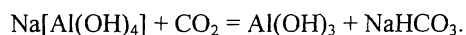
При прокаливании осадка образуется кристаллический Al_2O_3 :



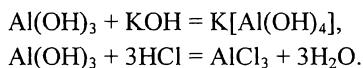
Эта реакция используется для гравиметрического определения содержания алюминия в растворе. Щелочи для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ не применяются из-за возможности образования растворимых комплексов тетрагидроксоалюминатов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Кристаллический гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется при пропускании углекислого газа через растворы алюминатов:



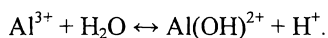
Гидроксид алюминия – амфотерное соединение, он растворяется как в сильных кислотах, так и в щелочах:



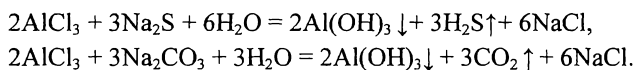
Из гидроксида алюминия можно получить все соли алюминия и сильных кислот. Они хорошо растворимы в воде, причем Al^{3+} находится в виде аквакомплекса $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$. Растворимые соли сильно гидролизуются:



или упрощенно:

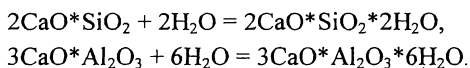


Благодаря гидролизу в растворе AlCl_3 среда такая же кислая, как в равном по концентрации растворе уксусной кислоты. Соли Al^{3+} , образованные слабыми кислотами, подвергаются полному гидролизу и поэтому на могут быть получены в водных растворах:



Многие соединения Al имеют практическое значение. Безводный AlCl_3 применяют в качестве катализатора в органическом синтезе, $\text{Li[AlH}_4\text{]}$ используется в качестве восстановителя. В текстильной промышленности в качестве протравы и при дублении кож используют двойные сульфаты соли алюминия – квасцы, имеющие общую формулу $\text{MAl(SO}_4\text{)} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M – однозарядный катион Na^+ , K^+ или NH_4^+ . Квасцы используют также для очистки воды в качестве хлопьеобразователя (флуккулянта) и получения искусственных драгоценных камней – рубинов.

Соединения алюминия входят в состав одного из самых популярных строительных материалов – цемента, мировое производство которого составляет несколько миллиардов тонн в год. Цемент представляет собой смесь силикатов и алюминатов кальция, получаемую обжигом смеси кварцевого песка SiO_2 , известняка CaCO_3 и глины, в состав которой входят Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O . При обжиге оксиды Ca, Al и Si реагируют между собой, образуя силикаты и алюминаты вида Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Ca_3SiO_5 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), CaAl_2O_4 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). При замешивании цемента с водой эти соединения присоединяют воду и образуют гидраты, застывающие в сплошную твердую массу:



Для полного затвердевания цементного теста требуется 2-3 недели. Смешивая цемент с песком и щебнем, получают бетон. Его заливают в специальные деревянные формы, которые удаляют лишь после того, как бетон застынет. Затвердевший бетон представляет собой монолит, в котором зерна песка и щебня скреплены затвердевшим цементом. Для увеличения прочности конструкции в еще незастывший бетон помещают стальной каркас, получая железобетон.

Другой класс практически важных соединений алюминия – цеолиты (по греч. “кипящие камни”) – природные синтетические алюмосиликаты, обладающие пористой структурой. Они относятся к классу “молекулярных сит”, - так называют материалы, которые благодаря своему строению способны разделять молекулы взаимодействующих с ними веществ по размеру. В структуре цеолитов тетраэдрические группы SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} объединены общими вершинами в трехмерный каркас так, что образуется регулярная система полостей и пересекающихся каналов строго определенного размера 0,3 – 1,5 нм. В пустотах кристаллической структуры располагаются ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , компенсирующие заряд ионов, а также молекулы воды.

Цеолиты способны поглощать те вещества, молекулы которых могут проникнуть в их полости. Это позволяет, например, отделить разветвленные углеводороды от линейных, или катионы малого радиуса от более крупных. Благодаря этому цеолиты используются для разделения смесей, очистки воды и в качестве ионообменников – катионитов, еще применяются как кислотные катализаторы, при химической переработке нефти. Современные способы синтеза цеолитов позволяют создавать материалы с заданными свойствами (определять размеры полостей и каналов).

d – металлы

Общая характеристика переходных металлов. Переходными называют элементы, в атомах или ионах которых d - или f – оболочки частично заполнены электронами. Название следует из их положения в периодической системе – между s - и p – элементами. В переходных элементах происходит заполнение электронами предвнешних слоев. В зависимости от типа заполняемого подуровня различают d – и f – элементы.

В коротком варианте периодической системы первые образуют побочные подгруппы, обозначаемые номером группы и буквой В. Так, в первой группе, наряду с подгруппой щелочных металлов (IA) входят Cu, Ag, Au, образующие побочную подгруппу (IB) (подгруппу меди). В длинном варианте периодической системы d-элементы входят в состав групп с третьей по двенадцатую.

Все переходные элементы характеризуются низкими энергиями ионизации атома, т.е. являются металлами.

d – металлы образуют три ряда – в четвертом (3d), пятом (4d) и шестом (5d) периодах.

Группа	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ряды										
1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Группы элементов 8-10 групп имеют устоявшиеся названия: элементы 1 ряда называются семейством (триадой) железа; 2-го и 3-го ряда - платиновыми металлами. Иногда d-элементы одной и той же группы объединяют под общим названием “подгруппа” с указанием первого элемента ряда, например, “подгруппа меди” – Cu, Ag, Au. Подгруппу меди и платиновые металлы объединяют общим названием “благородные металлы”, которое отражает их химическую инертность и устойчивость к окислению. В каждом ряду d-металлов электронная конфигурация атома изменяется от $[Ng](n-1)d^1ns^2$ до $[Ng](n-1)d^{10}ns^2$, где $[Ng]$ – конфигурация атома благородного газа предыдущего периода (Ng – noble gas). У элементов конца каждого d-ряда (подгруппа Zn) d-подуровень заполнен электронами и обладает повышенной устойчивостью. В их атомах валентными являются лишь внешние s-электроны, поэтому эти элементы иногда не относят к переходным.

У некоторых d-элементов середины и конца ряда наблюдается явление “проскока электрона”, когда 1 или 2 s-электрона переходят на d-подуровень. Это связано с повышенной устойчивостью наполовину или целиком заполненного d-подуровня. Например, у хрома конфигурация основного электронного состояния оказывается $3d^54s^1$ вместо $3d^44s^2$,

у палладия – $4d^{10}5s^0$ вместо $4d^85s^2$, а у элементов подгруппы меди – $(n-1)d^{10}ns^1$ вместо $(n-1)d^9ns^2$ (табл.4).

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Конфигурация валентных электронов	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Характерные степени окисления	+3	+3 +4	+2+4 +3+5	+2 +3 +6	+2+3 +4+6+ 7	+2+ 3 +4	+2+ 3	+2	+2	+2
$T_{пл}, ^\circ C$	1541	1668	1910	1907	1246	1538	1495	1455	1085	420

Табл. 4 Некоторые свойства 3d-металлов

У всех d-металлов энергия ns-подуровня выше энергии (n-1)d – подуровня, поэтому ионизация атомов начинается с s-электронов. Ионы переходных металлов не имеют s-электронов на внешнем уровне, например, электронная конфигурация иона Fe^{2+} - $[Ar]3d^6$, иона Fe^{3+} - $[Ar]3d^5$.

Атомы переходных металлов способны проявлять разнообразные степени окисления (см. табл.). Особенно это характерно для элементов середины каждого d-ряда. Так, ванадий существует в водных растворах во всех степенях окисления от +2 до +5; хром от +2 до +6, марганец имеет максимальную степень окисления +7.

Наивысшая степень окисления +8 известна для платиновых металлов рутения и осмия. По мере заполнения электронами d-подуровня его устойчивость возрастает, поэтому для элементов конца 3d-ряда, начиная с Со, начинает преобладать степень окисления +2, образование которой связано с потерей только внешних s-электронов. По мере повышения степени окисления элемента, свойства его оксидов и гидроксидов меняются от основных к амфотерным и далее к кислотным (табл.5).

Степень окисления	+2	+3	+4	+6	+7
Формула гидроксида	$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	$Mn(OH)_6$ \approx H_2MnO_4	$HMnO_4$
Характеристика гидроксида	Слабое основание	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Сильная кислота	Сильная кислота

Табл. 5 Кислотно-основные свойства гидроксидов марганца

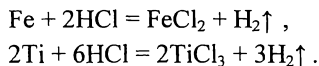
Наличие частично заполненного d-подуровня отличает переходные металлы от металлов главных подгрупп. Частичное перекрывание d-орбиталей приводит к тому, что металлическая связь в простых веществах становится более прочной. Этим можно объяснить высокую твердость переходных металлов, их тугоплавкость. Хром настолько тверд, что способен царапать стекло, а его температура плавления приближается к 2000 °С. Твердость и тугоплавкость особенно характерны для 4d – и 5d – металлов середины переходных рядов – Nb, Ta, Mo, W.

Наличие d-подуровня способствует образованию комплексных соединений, в которых переходный металл играет роль центрального атома – акцептора электронов. Для металлов 3d-ряда наиболее характерно координационное число 6, а у 4d – и 5d – элементов чаще встречаются более высокие координационные числа от 7 до 12. Комплексные соединения большинства переходных металлов имеют яркую окраску, вызванную электронными переходами между энергетическими уровнями центрального атома, находящегося в окружении лигандов. Это отличает переходные металлы от металлов главных подгрупп.

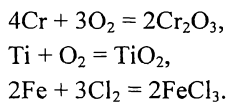
Ряды d-элементов не равноценны: свойства 3d-металлов значительно отличаются от свойств металлов 4d – и 5d – рядов, между которыми, напротив, есть много общего. Поэтому мы рассмотрим общие свойства и тенденции их изменения отдельно для элементов 3d – ряда и совместно для 4d и 5d – рядов.

Свойства 3d – металлов

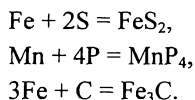
Все 3d – металлы, кроме меди, расположены в ряду напряжений левее водорода и растворяются в кислотах – неокислителях:



Они реагируют при нагревании с самыми активными неметаллами – кислородом и галогенами:

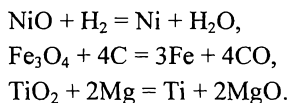


С менее активными неметаллами – серой, фосфором, углеродом – могут образовывать соединения с необычной стехиометрией:

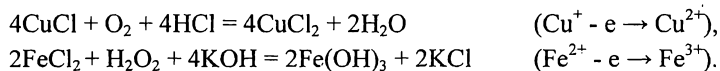


Получение 3d-металлов

Все 3d-металлы получают восстановлением их оксидов водородом, углеродом или активными металлами:



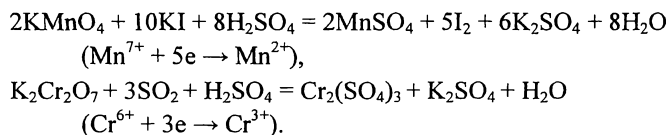
3d-металлы проявляют разнообразные степени окисления (табл.4). В первой половине ряда, от Sc до Cr устойчива степень окисления +3, а во второй половине ряда, от Mn до Zn, - степень окисления +2. У первых элементов ряда от Sc до V наиболее устойчива высшая степень окисления, которая равна номеру группы. В низших степенях окисления все 3d-металлы проявляют свойства восстановителей:



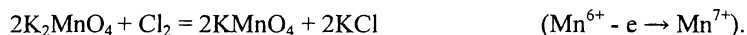
Самую низкую степень окисления +1 имеет медь – эти соединения получают действием сильных восстановителей на Cu^{2+} :



В высших степенях окисления 3d-металлы – окислители:



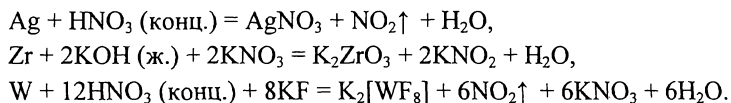
Самую высокую степень окисления среди них имеет марганец +7. Соответствующие соединения образуются при действии сильных окислителей на соединение Mn^{4+} или Mn^{6+} .



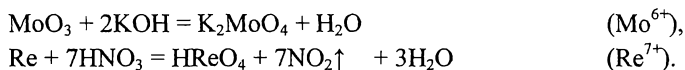
Особенности наиболее распространенных 3d-металлов рассмотрим далее, в разделе, описывающем отдельные группы d-металлов.

Свойства 4d – и 5d – металлов

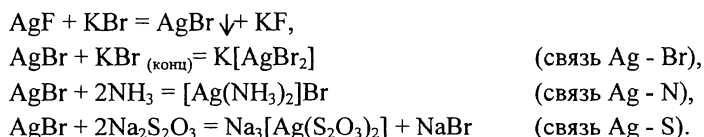
Для этих переходных элементов характерна низкая химическая активность. Они не реагируют с растворами кислот – неокислителей, не изменяются при хранении на влажном воздухе. Особенно устойчивы к окислению благородные металлы. Для растворения 4d – и 5d – металлов необходимо использовать очень сильные окислители – концентрированную азотную кислоту, царскую водку, расплавленные нитраты:



Аналогично 3d-ряду, переходные металлы второго и третьего рядов проявляют разнообразные степени окисления. В первой половине рядов, от третьей до седьмой групп, наиболее устойчивы высшие степени окисления, равные номеру группы. Они реализуются в галогенидах и кислородных соединениях:



Ближе к концу ряда устойчивость высоких степеней окисления падает. В низших степенях окисления устойчивы соединения, содержащие связи d-металлов с атомами галогенов, серы и азота, например, для Ag^+ :

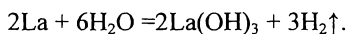


3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
<u>+3</u>	<u>+4</u>	<u>+4</u> <u>+5</u>	<u>+2</u> <u>+3</u> <u>+4</u> <u>+5</u> <u>+6</u>	<u>+3</u> <u>+4</u> <u>+5</u> <u>+6</u> <u>+7</u>	<u>+2</u> <u>+3</u> <u>+4</u> <u>+5</u> <u>+6</u> <u>+7</u> <u>+8</u>	<u>+1</u> <u>+2</u> <u>+3</u> <u>+4</u> <u>+5</u>	<u>+2</u> <u>+4</u>	<u>+1</u> <u>+3</u>	<u>+1</u> <u>+2</u>

Табл. 6 Характерные степени окисления 4d- и 5d – элементов (подчеркнуты наиболее устойчивые СО)

Рассмотрим теперь свойства отдельных групп d-металлов, уделив внимание самым распространенным элементам.

Подгруппа скандия (III В группа) содержит элементы скандий Sc, иттрий Y, лантан La, актиний Ac (а также f-металлы, которые будем рассматривать отдельно). Все элементы - достаточно активные металлы, они по активности уступают только щелочным и щелочноземельным металлам. С увеличением порядкового номера химическая активность простых веществ возрастает. В электрохимическом ряду напряжений все металлы подгруппы скандия находятся значительно левее водорода. Скандий из-за пассивирования не взаимодействует с водой, а лантан при обычных условиях ее медленно разлагает:



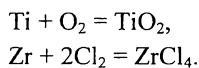
Для всех элементов подгруппы скандия характерна единственная степень окисления, равная +3.

Оксиды M_2O_3 – тугоплавкие, белые кристаллические вещества. Активность их взаимодействия с водой с ростом порядкового номера увеличивается. Все гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_3$ представляют собой белые кристаллические вещества, разлагающиеся при нагревании на оксид и воду.

В ряду Sc – Y – La усиливается основной характер гидроксидов: $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид, тогда как $\text{La}(\text{OH})_3$ – сильное основание.

В подгруппу титана (4(IVB) группу) входят титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf. Все они представляют собой серебристо-белые тугоплавкие металлы. Ti относится к легким металлам, Zr и Hf – к тяжелым. В порошкообразном состоянии способны растворять значительное количество водорода. При обычных условиях простые вещества коррозионно устойчивы из-за наличия плотной оксидной пленки. При нагревании их химическая активность возрастает.

Они способны реагировать с кислородом, азотом, галогенами, образуя соединения, в которых степень окисления элементов +4:



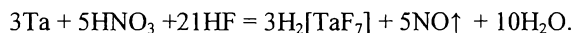
В азотной кислоте все эти металлы пассивируются. В раздробленном состоянии они растворяются в плавиковой кислоте с образованием фторидных комплексов:



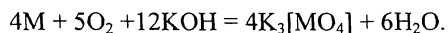
От Ti к Hf возрастает основной характер оксидов RO_2 и гидроксидов $R(OH)_4$.

Титан благодаря своей легкости в сочетании с термической коррозионной устойчивостью является очень ценным конструкционным материалом. Введение в Ti легирующих добавок позволяет регулировать его механические свойства. Из титана изготавливают корпуса и детали самолетов, ракет, подводных лодок. Титан хорошо совместим с тканями человеческого организма, поэтому из него делают протезы.

Подгруппа ванадия (5(VB) группа) включает элементы ванадий V, ниобий Nb, и тантал Ta. Все металлы – серые тугоплавкие вещества, в обычных условиях отличаются высокой химической стойкостью. Ванадий на холоде растворяется лишь в царской водке и концентрированной плавиковой кислоте, Nb и Ta – в смеси HF и HNO_3 с образованием фторидных комплексов:



V, Nb, Ta взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей с образованием анионных комплексов, где они имеют высшую степень окисления +5:



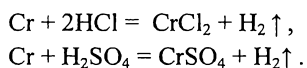
Все металлы проявляют в соединениях степень окисления от +2 до +5. При увеличении степени окисления возрастает кислотный характер оксидов и гидроксидов. Устойчивость высших степеней окисления также растет в ряду V-Nb-Ta. Для V наиболее устойчивая степень окисления +4 (из-за образования иона ванадила VO^{2+}) для Nb и Ta +5. Соединения элементов в низших степенях окисления +2 и +3 характерны в основном для V, но их устойчивость невелика. Соединения ванадия (II) – сильные восстановители.

Подгруппу хрома (6(VI B) группы) составляют элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. У хрома и молибдена на внешнем уровне находится только один электрон $(n-1)d^5 ns^1$. У вольфрама проскок элект-

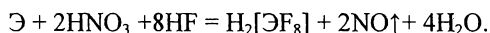
трона не происходит – электроны, находящиеся на 6s-подуровне, не распариваются из-за повышенной устойчивости этой пары (6s² электроны называют инертной парой). Это различие в электронных конфигурациях не оказывает существенного влияния на свойства элементов. Все элементы могут проявлять степень окисления от +2 до +6. Для хрома наиболее устойчива степень окисления +3, для Мо и W – высшая степень окисления +6.

Простые вещества подгруппы хрома – серовато-белые блестящие металлы. С увеличением порядкового номера растут температура плавления и кипения. Вольфрам W – самый тугоплавкий из всех металлов ($t_{пл} = 3422^\circ\text{C}$). На свойства металлов большое влияние оказывают примеси: так чистый Cr – очень пластичный металл, а технический Cr (с примесями) – очень твердый.

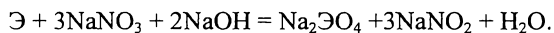
Как и в других подгруппах d-элементов, химическая активность в ряду Cr-Мо-W значительно уменьшается. Cr растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах:



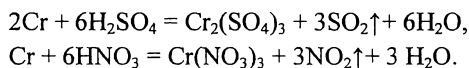
А Мо и W только лишь в горячей смеси азотной и плавиковой кислот:



Мо и W взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителя с образованием анионного комплекса:



Холодными концентрированными азотной и серной кислотами хром пассивируется, а при нагревании растворяется в них:

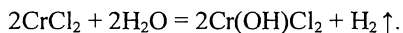


Соли двухвалентного хрома получают, действуя на Me кислотами – неокислителями (напр. Hhal). Для предотвращения окисления полученных солей кислородом воздуха в реакционный сосуд вводят дополнительно какой-либо легкокипящий органический растворитель (напр. бензол), пары которого заполняют весь сосуд и препятствуют проникновению воздуха. Водные растворы солей Cr (II) окрашены в красивый синий цвет, обусловленный образованием аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. На

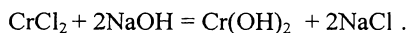
воздухе они мгновенно окисляются до Cr (III), что сопровождается изменением окраски на серо-фиолетовую или зеленую:



Отсутствие O_2 не всегда позволяет избежать окисления Cr (II). Если в системе присутствует H_2O , то соли Cr (II) окисляются ею до Cr (III):

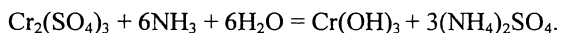


При действии на соли Cr (II) растворами щелочей выпадает желтый осадок гидроксида, не реагирующий с избытком щелочи, т.е. проявляющий основные свойства:

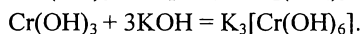
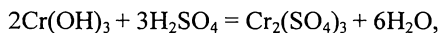


Соответствующий ему оксид CrO также является основным.

Трехвалентное состояние является наиболее устойчивым для Cr, все хромсодержащие минералы содержат хром именно в этой степени окисления. Многие свойства солей Cr (III) похожи на свойства солей алюминия. При действии на соли Cr (III) раствором аммиака образуется гидроксид хрома (III) Cr(OH)_3 – осадок зеленого цвета:



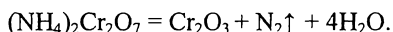
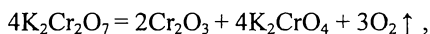
Как и гидроксид алюминия, он обладает амфотерными свойствами и растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



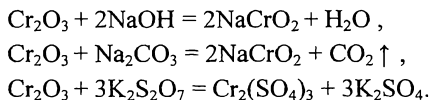
Легче всего происходит растворение свежееосажденного Cr(OH)_3 . Одно из важнейших соединений хрома (III) – Cr_2O_3 – представляет собой темно-зеленый порошок, нерастворимый в воде. В природе он встречается в виде минерала – хромовой охры. На основе этого вещества изготавливают полировальные пасты (паста Гойя). Оксид хрома (III) образуется при прокаливании соответственного гидроксида:



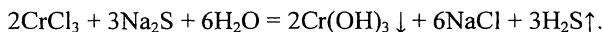
а также дихроматов калия и аммония:



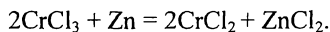
Cr_2O_3 – типичный амфотерный оксид. При сплавлении со щелочами, содой и некоторыми солями получают соли хромиты, растворимые в воде:



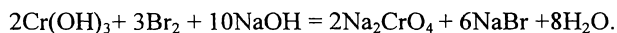
Как и в случае с алюминием, невозможно получить в водных растворах карбонат, силикат, сульфид и сульфит хрома(III), поскольку эти соли полностью гидролизуются водой. Если смешать растворы хлорида хрома (III) и сульфида натрия, выпадает осадок гидроксида и выделяется газ – сероводород:



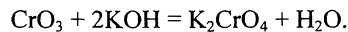
Степень окисления +3 для хрома наиболее устойчива, поэтому соединения хрома (III) могут перейти в соединения Cr (II) лишь под действием сильных восстановителей:



Сильные окислители, например, пероксид водорода или бром в щелочной среде переводят соединения хрома (III) в соединения хрома (IV):



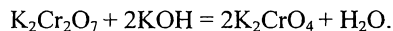
Оксид хрома (VI) CrO_3 представляет собой ярко-красные кристаллы, легко растворимые в воде с образованием хромовой кислоты H_2CrO_4 , которая существует лишь в растворе. CrO_3 – типичный кислотный оксид, при взаимодействии со щелочами он образует хроматы, содержащие ион CrO_4^{2-} , окрашенные в желтый цвет:



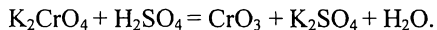
В кислой среде хроматы превращаются в оранжевые бихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



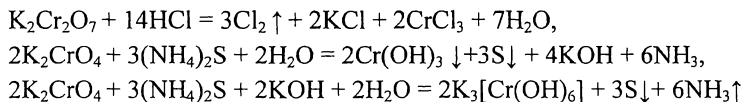
В щелочной среде реакция протекает в обратном направлении:



Для получения оксида хрома CrO_3 используют подкисления концентрированной серной кислотой растворов дихроматов или хроматов:

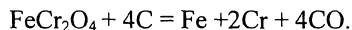


Все соединения хрома (VI) – сильные окислители, восстанавливаются обычно до хрома (III). В кислой среде образуются соли Cr^{3+} , в нейтральной – гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а в сильнощелочной – анионный комплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:

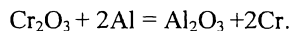


Хроматы и дихроматы некоторых металлов используют в качестве желтых, красных и оранжевых пигментов.

В природе хром встречается преимущественно в виде двойного оксида – хромистого железняка FeCr_2O_4 , переработкой которого и получают металл Cr. Восстановление хромистого железняка углем в электродуговых печах приводит к феррохрому – сплаву железа и хрома:



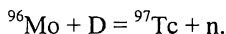
Содержание Cr в нем может достигать 70%. Металл, не содержащий Fe, получают алюмотермией:



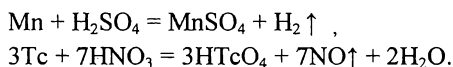
Наиболее чистый Cr получают электролизом растворов. Хром находит широкое применение в технике, большие количества хрома идут на производство специальных сортов сталей. Сталь, содержащая более 13% Cr, не подвергается коррозии при хранении на воздухе. Из нержавеющей стали изготавливают столовые приборы, детали бытовой техники. С целью защиты от коррозии металлические изделия хромируют – покрывают тонким слоем металла Cr.

Подгруппа марганца (7(VII B) группа) включает элементы марганец Mn, технеций Tc и рений Re. Атомы всех этих элементов имеют устойчивый наполовину заполненный d-подуровень: $(n-1)d^5ns^2$. Степень окисления +2, соответствующая потере 2-х s-электронов, характерна только для Mn, а для его аналогов наиболее устойчива высшая степень

окисления +7. Все представители этой подгруппы серебристо-белые, тугоплавкие Me. Mn входит в число 26 наиболее распространенных элементов, Re – очень редкий и рассеянный элемент, а Tc вообще не существует в природе, т.к. все его изотопы радиоактивны и имеют небольшой период полураспада. Технеций был предсказан еще Д.И. Менделеевым, но получен был лишь в 1940 году с помощью ядерной реакции:



Химическая активность простых веществ в ряду Mn - Tc – Re уменьшается. Mn – довольно активный Me, находится в ряду напряжений до водорода, Tc и Re – после него. Mn растворяется в разбавленной серной и соляной кислотах, а Tc и Re реагируют лишь с азотной:

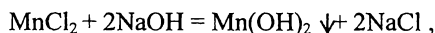


В мелкораздробленном состоянии Mn легко окисляется при нагревании кислородом, галогенами, азотом, серой, взаимодействует с горячей H_2O , вытесняя из нее водород:

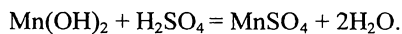


В компактном состоянии Mn довольно устойчив на воздухе из-за наличия плотной оксидной пленки, препятствующей дальнейшему разрушению металла. Mn пассивируется азотной кислотой. Соли Mn (II), например, хлорид, бромид, сульфат, ацетат имеют красивый нежно-розовый цвет.

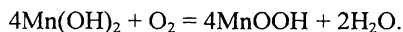
Оксид MnO и гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ образуются при действии щелочами на соли Mn (II):



Проявляют основные свойства:



Соединения Mn (II) – восстановители. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро окисляется на воздухе, превращаясь в бурый оксогидроксид Mn(III):



Марганец в степени окисления +3 образует устойчивые оксид, гидроксид, фторид, комплексные соединения. Среди соединений Mn^{4+}

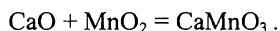
наиболее устойчив оксид MnO_2 (пирролюзит), который может быть получен окислением $\text{Mn}(\text{OH})_2$ бромной водой или термическим разложением нитрата $\text{Mn}(\text{II})$:



Как и для других d-металлов, при увеличении степени окисления основные свойства оксидов и гидроксидов сменяются кислотными, а восстановительные - окислительными. MnO_2 – сильный окислитель, он окисляет концентрированную соляную кислоту до хлора:

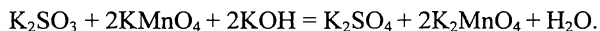


MnO_2 проявляет амфотерные свойства. При сплавлении со щелочами или основными оксидами образуются соответствующие манганиты:



Известны соли $\text{Mn}(\text{IV})$, в которых он является катионом, например, сульфат $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. При взаимодействии с более сильными окислителями соединения $\text{Mn}(\text{IV})$ переходят в производные $\text{Mn}(\text{VI})$ и $\text{Mn}(\text{VII})$.

Соединения $\text{Mn}(\text{VI})$ немногочисленны и малоустойчивы, наиболее известное из них манганат калия K_2MnO_4 , вещество темно-зеленого цвета, образующееся при восстановлении перманганата калия в щелочной среде:



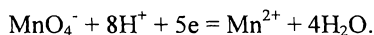
Высший оксид Mn – Mn_2O_7 представляет собой очень неустойчивую вязкую зелено-фиолетовую жидкость, взаимодействующую с водой, с образованием марганцевой кислоты HMnO_4 , которая существует только в растворе. Марганцовый ангидрид – очень сильный окислитель, при соприкосновении с ним многие органические вещества (бумага, эфир, спирт) воспламеняются. Его получают:



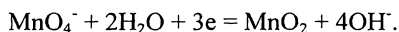
Из солей марганцевой кислоты наиболее известен перманганат калия KMnO_4 – темно-фиолетовые кристаллы, раствор малинового цвета. При небольшом нагревании он разлагается с выделением кислорода:



Это пример внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции. KMnO_4 – сильный окислитель, особенно в кислой среде:



Обесцвечивание подкисленного раствора – качественная реакция на многие вещества – восстановители. В щелочной среде KMnO_4 восстанавливается до K_2MnO_4 , в нейтральной – до MnO_2 :



В лаборатории KMnO_4 используется как окислитель для получения Cl_2 и O_2 , в быту – как дезинфицирующее средство. В промышленности марганец получают металлотермически – восстановлением оксидов алюминием, а также электролизом растворов солей. Значительные количества марганца используют при производстве стали. Сталь содержащая от 27% марганца отличается исключительной твердостью. Высокой прочностью и коррозионной стойкостью обладают марганцево-медные сплавы, из них делают лопатки турбин и винты самолетов.

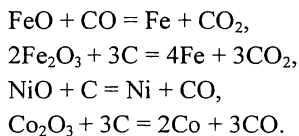
Семейство (триада) железа состоит из 3d-элементов 8-10 групп: Fe, Co, Ni (табл.7).

Название	Электронная конфигурация	Степени окисления	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Железо Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	+2,+3,+6	7,87	1536	3070
Кобальт Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	+2,+3	8,84	1493	2880
Никель Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	+1, +2, +3, +4	8,91	1455	2800

Табл. 7. Свойства элементов триады: железа

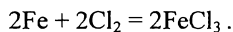
Fe – самый распространенный элемент после Al в земной коре и на Земле в целом. Считают, что ядро Земли целиком состоит из Fe с примесью Ni и S. В земной коре Fe присутствует в виде оксидов Fe_2O_3 (гематит, красный железняк), Fe_3O_4 (магнетит, магнитный железняк), гидратированного оксида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (лимонит, бурый железняк), карбоната FeCO_3 (сидерит), дисульфида FeS_2 (пирит). Именно эти минералы и являются сырьем производства Fe.

Железо – серебристо-белый, мягкий металл; кобальт – серый, очень вязкий металл; никель – серебристо-белый, прочный металл. Чистые металлы получают восстановлением оксидов углем или оксидом углерода (II):



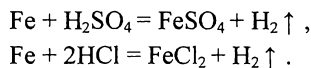
Соединения железа

Fe – металл средней активности. На влажном воздухе окисляется, покрываясь коричневой коркой гидратированного оксида $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – ржавчины. В отличие от Al_2O_3 , образующего на металле тонкий, но очень плотный слой, ржавчина имеет рыхлую структуру, которая не способна защитить металл от дальнейшего воздействия среды. При нагревании железо реагирует почти со всеми неметаллами, чаще всего образуя производные Fe^{+3} :

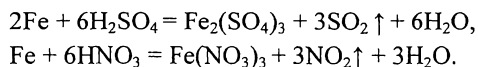


В кислороде железо сгорает с образованием черного порошка – окалина – оксида железа (II, III) Fe_3O_4 , имеющего тот же состав, что и природный минерал магнитный железняк.

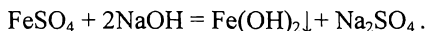
Железо в соединениях проявляет две степени окисления +2 и +3, из них последняя более устойчива. Соединения Fe(II) образуются при взаимодействии металла с разбавленными кислотами – соляной и серной:



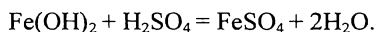
Холодными концентрированными азотной и серной кислотами железо пассивируется, а при нагревании растворяется с образованием солей Fe(III):



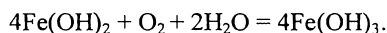
В обычных условиях железо не растворяется в растворах щелочей. Гидроксид Fe(II) Fe(OH)_2 образуется при действии растворов щелочей на соли Fe(III) без доступа воздуха:



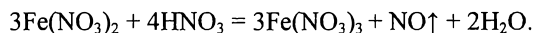
Fe(OH)_2 – вещество белого цвета, проявляет свойства слабого основания, растворимого в сильных кислотах:



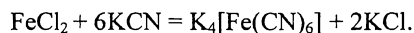
При стоянии на воздухе Fe(OH)_2 быстро темнеет из-за образования бурого гидроксида Fe(OH)_3 :



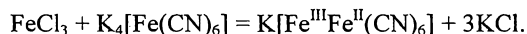
Соединения Fe(II) – сильные восстановители, они легко превращаются в соединения Fe(III) под действием окислителей:



Fe(II) образует очень устойчивые цианидные комплексы (цианоферраты (II)). Наиболее известный из них – гексацианоферрат (II) калия, или желтая кровавая соль $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$. Её получают, действуя избытком KCN на соли Fe(II):

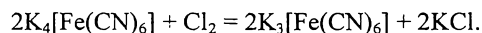


При добавлении желтой кровавой соли к растворам Fe(III) образуется темно-синий осадок, называемый берлинской лазурью, или прусской лазурью:

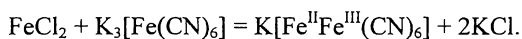


Это качественная реакция на соли Fe(III).

При действии на желтую кровавую соль сильных окислителей она превращается в комплекс Fe(III) – гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, которая окрашена в красный цвет и называется красной кровавой солью:



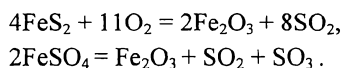
Красная кровавая соль менее устойчива, чем желтая. При взаимодействии растворов солей Fe^{2+} с красной кровавой солью образуется темно-синий осадок, называемый турбуллевой синью:



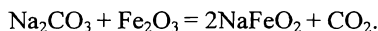
Это качественная реакция на соли Fe(II).

При работе с цианидными комплексами железа следует помнить об их токсичности. При действии на желтую кровяную соль концентрированной серной кислоты выделяется ядовитый угарный газ CO, а разбавленной – еще более ядовитый циановодород HCN.

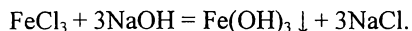
Оксид железа (III) Fe₂O₃ имеет цвет от темно-красного до черного в зависимости от химической и термической предыстории. Он образуется при сжигании сульфидов железа и термическом разложении кислородсодержащих солей железа:



Fe₂O₃ обладает слабыми амфотерными свойствами. Он растворяется в растворах слабых минеральных кислот, а при сплавлении взаимодействует со щелочами и карбонатами с образованием ферритов:

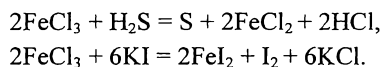


Гидроксид железа (III) Fe(OH)₃ выпадает в осадок при действии растворов щелочей на соли железа (III):



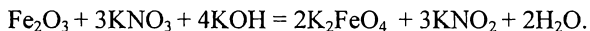
Fe(OH)₃ проявляет слабые амфотерные свойства. Он растворяется в кислотах с образованием солей железа (III), содержащих аквакомплекс [Fe(H₂O)₆]³⁺, а свежесозажденный гидроксид взаимодействует с крепкими растворами щелочей, превращаясь в гексагидрооксоферраты [Fe(H₂O)₆]³⁺.

Соединения железа (III) – слабые окислители, они реагируют с сильными восстановителями, поэтому в растворе нельзя получить иодид и сульфид железа (III):



Растворы солей железа (II) и (III) имеют кислую среду из-за гидролиза катионов железа.

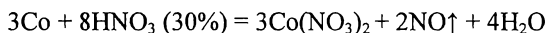
Известны немногочисленные соединения железа в степени окисления +6. При сплавлении оксида железа (III) с нитратом калия в щелочной среде образуется оксоферрат калия K_2FeO_4 :



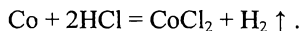
Железо – один из важнейших микроэлементов. В организме человека в среднем содержится около 4 г. железа в виде соединений, больше половины этого количества приходится на гемоглобин крови, состоящий из белка глобина и гема- комплексного соединения железа (II). Именно атом железа обуславливает красную окраску гемоглобина, а следовательно, и крови.

Кобальт и его соединения

Кобальт менее активен, чем железо. Он легко растворяется в кислотах – окислителях:

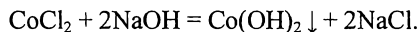


и медленно в обычных кислотах:

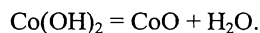


В отличие от железа, в простых соединениях у кобальта наиболее устойчива степень окисления +2, а в комплексных +3.

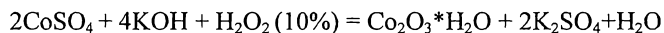
Гидроксид кобальта $Co(OH)_2$ образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):



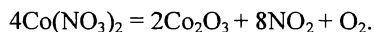
$Co(OH)_2$ – слабое основание розового цвета, растворимое в сильных кислотах. Оксид кобальта (II) CoO получают прямым окислением металла или прокаливанием $Co(OH)_2$:



Оксид кобальта (III) Co_2O_3 образуется при окислении соединений кобальта (II):



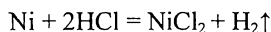
или прокаливании кислородсодержащих солей кобальта (II):



Соединения кобальта (III) нестабильны и являются довольно сильными окислителями.

Никель и его соединения

По химической активности никель уступает железу и кобальту. Он легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и медленно в соляной и серной кислотах с образованием солей Ni(II):



Для никеля наиболее устойчива степень окисления +2. Оксид и гидроксид никеля – вещества зеленого цвета, проявляющие типичные основные свойства.

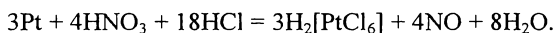
Платиновые металлы

Платиновые металлы – семейство из шести химических элементов 8 – 10 групп, включающие рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платину Pt. Оно подразделяется на две триады: легкие 4d-металлы – триада палладия (Ru, Pd, Rh) и тяжелые 5d-металлы – триада платины (Os, Ir, Pt). Некоторые свойства платиновых металлов перечислены в таблице 8.

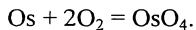
Название металла	Электронная конфигурация	Степень окисления	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Рутений Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	+2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	12,5	2334	4077
Родий Rh	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	+1, +2, +3, +4, +6	12,4	1963	3727
Палладий Pd	[Kr]4d ¹⁰	+2, +3, +4	12,0	1554	2937
Осмий Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	+2, +3, +4, +5, +6, +8	22,6	3027	5027
Иридий Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	+1, +2, +3, +4, +5, +6	22,7	2447	4380
Платина Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	+1, +2, +3, +4, +5, +6	21,4	1769	3800

Табл. 8. Свойства платиновых металлов

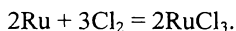
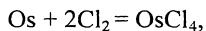
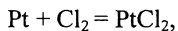
Все платиновые металлы довольно инертны химически, особенно Pt. Они хорошо растворимы лишь в царской водке с образованием соответствующих хлоридных комплексов:



Кислородом воздуха из них окисляется только осмий:



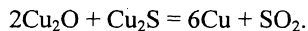
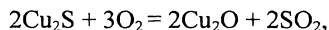
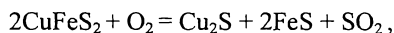
При нагревании все они реагируют с хлором и фтором:



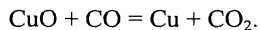
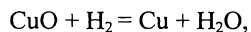
В растворах платиновые металлы существуют только в виде комплексных соединений. Некоторые соединения платины обладают противоопухолевой активностью и используются в онкологии.

Подгруппа меди (11(I В группа)) включает элементы медь Cu, серебро Ag, золото Au. Все элементы имеют заполненный d-подуровень и один электрон на внешнем s-подуровне $(n-1)d^{10}ns^1$. Наличие завершеного электронного уровня обуславливает химическую инертность простых веществ. Все элементы этой подгруппы – тяжелые тугоплавкие металлы, отличаются очень высокой тепло- и электропроводностью.

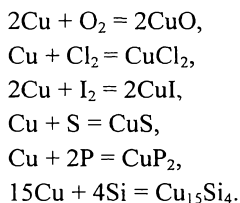
Медь и её соединения. Основные степени окисления меди в соединениях +1 и +2. В природе она содержится в виде сульфидных и карбонатных минералов – халькопирит, или медный колчедан CuFeS_2 ; халькозин, или медный блеск Cu_2S ; малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. В промышленности медь получают преимущественно из халькопирита обжигом и последующим восстановлением оксида меди:



Образующуюся “черновую” медь, содержащую более 95% Cu, очищают электролизом. В лаборатории медь получают восстановлением оксида меди (II) водородом и оксидом углерода (II) при нагревании:



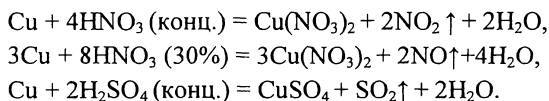
Медь – наименее реакционноспособный 3d – металл. При нагревании она реагирует с неметаллами (кроме водорода):



При длительном хранении на воздухе медные изделия покрываются зеленым налетом, представляющим собой основной карбонат меди (с примесью основного сульфата):



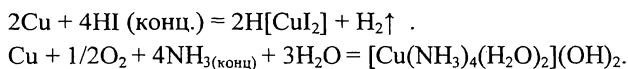
↑Медь в ряду напряжений расположена правее водорода ($E^\circ = +0,34 \text{ В}$), поэтому она не вытесняет водород из кислот, но легко растворяется в кислотах-окислителях:



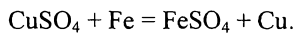
С разбавленной серной кислотой реакция идет очень медленно только в присутствии кислорода:



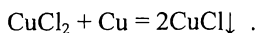
Растворению меди в иодоводородной кислоте и растворе аммиака способствует образование комплексов:



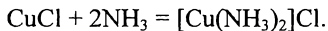
Более активные металлы вытесняют медь из её солей:



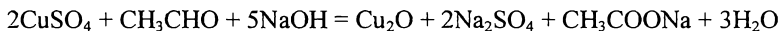
Соединения меди (I) в растворе неустойчивы, т.к. медь стремится перейти в состояние +2 или 0. Стабильными являются только нерастворимые соединения CuCl , CuCN , Cu_2S и устойчивые комплексы типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Хлорид меди (I) CuCl получают при кипячении хлорида меди (II) с медью в концентрированной соляной кислоте:



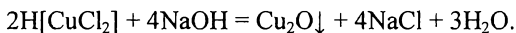
CuCl растворяется в концентрированном растворе аммиака:



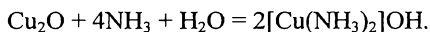
Оксид меди (I) Cu_2O получают восстановлением солей меди (II) в щелочном растворе альдегидами:



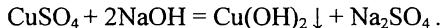
или осаждением щелочью из раствора $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ (раствор CuCl в растворе концентрированной HCl):



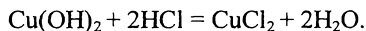
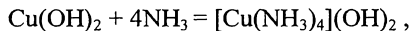
Из раствора выделяется мелкодисперсный порошок желтого цвета, при нагревании частицы крупнеют, и осадок краснеет. Как и хлорид меди (I), оксид Cu_2O растворяется в растворе аммиака с образованием растворимого комплекса:



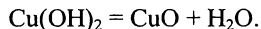
гидроксид Cu(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочей на растворимые соли меди (II):



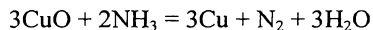
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется во всех сильных кислотах, а также в аммиаке с образованием комплексного соединения:



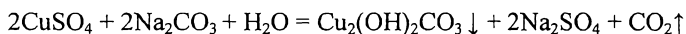
При сильном нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается с образованием оксида:



Оксид меди (II) – вещество черного цвета, проявляет основные свойства. Под действием восстановителей превращается в медь:

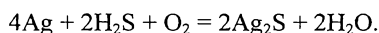


Растворы всех солей меди (II) окрашены в голубой цвет из-за образования гидратированных ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При действии на растворимые соли меди раствора карбоната натрия образуется основной карбонат меди:

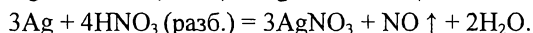
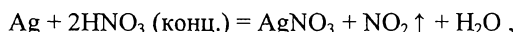


Медь в основном используется в виде металла благодаря своим физическим свойствам: высокой тепло- и электропроводности, а также коррозионной устойчивости. При этом она почти не выводится из промышленного оборота: по степени рециклизации и повторного использования медь занимает третье место после Fe и Al.

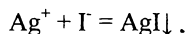
Соединения серебра. Серебро гораздо инертнее, чем медь, но при хранении на воздухе оно чернеет из-за образования сульфида серебра:



Серебро растворяется (окисляется) в кислотах-окислителях:



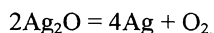
Наиболее устойчивая степень окисления серебра +1. В аналитической химии широкое применение находит раствор нитрата серебра AgNO_3 , как реактив для качественного определения ионов Cl^- , Br^- , I^- :



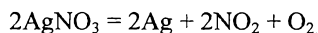
При добавлении к раствору AgNO_3 щелочи образуется темно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :



Оксид серебра при нагревании разлагается:

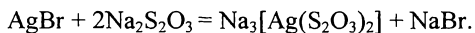
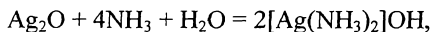
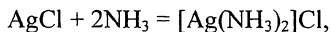


Именно поэтому при термическом разложении кислородсодержащих солей серебра образуется не оксид, а чистое серебро:



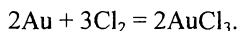
Оксид серебра (Ag_2O) – основной, ему соответствует неустойчивый гидроксид AgOH , являющийся сильным основанием. Соли серебра, образованные сильными кислотами, не гидролизуются в растворах. Ионы Ag^+ даже при низких концентрациях способны убивать болезнетворные бактерии. Именно с этим связано целебное действие воды, в которую погружены серебряные предметы.

Многие малорастворимые в воде соединения серебра растворяются в аммиаке и тиосульфате натрия, образуя комплексные соединения:



Серебро идет на производство зеркал, аккумуляторов, монет, столовой посуды, электрических контактов, ювелирных изделий, серебряния медных проводов, используется при производстве транзисторов, микросхем и других радиоэлектронных компонентов.

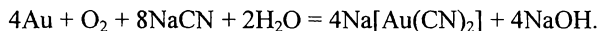
Соединения золота. Золото представляет собой металл, сочетающий высокую химическую инертность и красивый внешний вид, что делает его незаменимым в изготовлении ювелирных украшений. В отличие от меди и серебра золото крайне инертно по отношению к сере и кислороду, но реагирует с галогенами при нагревании:



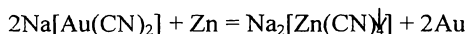
Золото растворимо в смеси концентрированных соляной и азотной кислот (царской водке):



При охлаждении из раствора выделяются желтые кристаллы гидрата золотохлороводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Действием на него щелочью удается осадить гидроксид золота $\text{Au}(\text{OH})_3$. Он амфотерен, но кислотные свойства преобладают, поэтому его часто называют золотой кислотой. При взаимодействии с кислотами или щелочами образуются комплексы, например, $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Соли Au^{3+} неустойчивы, многие до сих пор не получены. В природе золото находится в виде простого вещества. Из золотосодержащих горных пород его извлекают водным раствором цианида натрия, в котором золото растворяется с образованием цианидного комплекса:



Для выделения Au полученный раствор обрабатывают цинковой пылью:

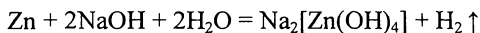
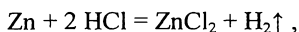


Золото – это основа банковской системы любой страны (золотой запас). Золото используют в электротехнике для изготовления коррозионно-стойких контактов.

Подгруппа цинка (12 (II В) группа) включает элементы цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg. Все элементы имеют завершённый d-подуровень. Для них характерна степень окисления +2, соответствующая потере атомом валентных s-электронов. В металлическом состоянии Zn, Cd, Hg – серебристо-белые вещества, они довольно легкоплавки и летучи, Hg – единственный жидкий металл при обычной температуре. Химическая активность этих металлов уменьшается с увеличением порядкового номера. Zn и Cd находятся в ряду напряжений до водорода, Hg – после, поэтому большинство металлов вытесняют ртуть из растворов её солей.

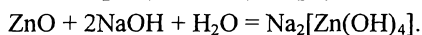
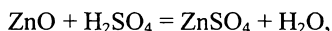
Соединения цинка

Цинк – амфотерный металл, он растворим как в кислотах, так и в щелочах (при нагревании):

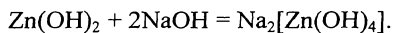
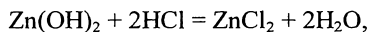


(Cd и Hg неспособны растворяться в щелочах: Cd – из-за слабой склонности к комплексообразованию; Hg – из-за нестабильности $\text{Hg}(\text{OH})_2$).

Оксид цинка ZnO – типичный амфотерный оксид, способный реагировать как с кислотами, так и с основаниями:



Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, как и оксид, проявляет амфотерные свойства. Он нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:

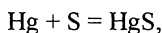


Цинк получают восстановлением оксида углем или электролизом раствора сульфата цинка. Цинк входит в состав латуни и некоторых других важных сплавов, из него изготавливают патроны электроламп и корпуса некоторых гальванических элементов. Тонким слоем цинка покрыв-

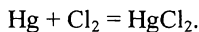
вают стальные листы с целью защиты их от коррозии (цинкованное железо).

Соединения ртути

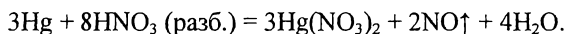
В отличие от цинка ртуть проявляет в соединениях степень окисления +1 и +2. Ртуть – малоактивный металл, в ряду напряжений находится правее водорода. При нагревании на воздухе она превращается в оксид HgO, который при 600 °С вновь разлагается на Hg и O₂. При комнатной температуре ртуть вступает в реакцию с серой, образуя сульфид:



что иногда используется при сборе пролитой ртути. При реакции с галогенами ртуть превращается в галогениды:



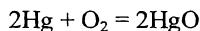
Ртуть не вытесняет водород из разбавленных кислот, но с кислотами-окислителями образует соли:



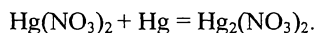
При действии на них щелочи выпадает ярко-желтый осадок оксида ртути (желтый оксид ртути):



Крупнокристаллическая форма этого соединения, образующаяся при нагревании ртути на воздухе, имеет оранжево-красный цвет (красный оксид ртути):



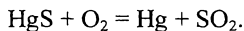
Среди солей ртути наиболее известна сулема – хлорид ртути (II) HgCl₂. Это бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При нагревании они возгоняются. В отличие от большинства солей сулема – слабый электролит: степень диссоциации в 0,5М растворе не превышает 1%. Соединения ртути (I) содержат ион Hg₂²⁺. Получают их взаимодействием соединений ртути (II) с избытком металла:



Число известных соединений ртути (I) невелико, т.к. они склонны к реакциям диспропорционирования:



Ртуть получают окислительным обжигом минерала киновари:



Большое количество ртути используют при электролизе раствора хлорида натрия. Её также применяют в измерительных приборах – термометрах, барометрах, тонометрах и т.д.

Металлы триады железа (Fe, Co, Ni)

В восьмой группе периодической системы – уникальное явление: 1) первая особенность: число валентных электронов элементов Co, Ni превосходит номер группы (только само железо можно отнести к восьмой группе). Существует вторая особенность: ни в одном из своих соединений они не проявляют степень окисления, отвечающей номеру группы (даже железо к восьмой группе можно отнести лишь формально). Третья особенность: в рамках одной подгруппы объединяется горизонтальное семейство из трех элементов. (табл.9).

В чем причины такого своеобразия? В триаде железа наиболее ярко проявляется горизонтальная аналогия, характерная для d-элементов в целом.

Металл	Fe	Co	Ni
Содержание в земной коре, % масс	5,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Валентная электронная конфигурация	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
Атомный радиус, нм	0,126	0,125	0,125
ПИ, В	7,89	7,87	7,63
Температура плавления, °С	1536	1493	1453
Температура кипения, °С	2870	2960	2900
Плотность, г/см ³	7,87	8,84	8,91
$E^\circ (\text{Э}^{2+}/\text{Э})$, В	-0,44	-0,277	-0,25

Табл. 9. Некоторые свойства металлов триады железа

Наиболее типичны степени окисления +2 и +3 у всех трех металлов. У железа более устойчива степень окисления +3; у кобальта обе степени окисления устойчивы в равной мере; а у никеля более стабильна степень окисления +2. Характерна к образованию склонность к образованию карбониллов, в которых степень окисления элементов равна нулю ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$). Смесь карбониллов подвергают фракцион-

ной перегонке, очистке и получают чистые порошки металлов – Fe, Co, Ni – карбонильный способ.

Физические и химические свойства:

- Серебристые металлы с разным отливом:
Fe – сероватый
Co – розоватый
Ni – желтоватый;
- Чистые металлы – пластичны; примеси увеличивают твердость и хрупкость;
- Ферромагнитны, при нагревании до температуры Кюри ферромагнитные свойства исчезают, и металлы становятся парамагнитными (это фазовый переход второго рода, а кристаллическая структура не меняется);
- Для железа и кобальта характерен полиморфизм, а никель монокристаллический вплоть до температуры плавления. У кобальта – две модификации: низкая температура – α – Co (ГПС) и высокотемпературная модификация – β – Co (ГЦК), $\alpha \leftrightarrow \beta$ при температуре 450 °С. У железа три полиморфные модификации: α – Fe (ОЦК), γ – Fe (ГЦК), δ – Fe (ОЦК). $\alpha \leftrightarrow \beta$ при температуре равной 769 °С (температура Кюри). Кристаллическая решетка слегка отличается по параметрам.

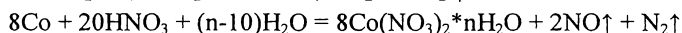
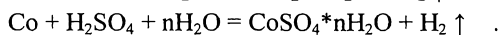
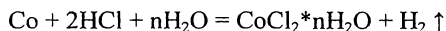
В химическом отношении это металлы средней активности. В ряду напряжений расположены левее водорода, между цинком и оловом.

1) отношение к кислотам: а) H_2SO_4 > 70 % пассивирует железо; б) HNO_3 (конц.) пассивирует все три металла; в) смесь $HCl + HNO_3$ энергично растворяет все три металла.

2) отношение к щелочам: а) к растворам щелочей все три металла устойчивы; б) реагируют с расплавами при высокой температуре.

Кобальт и его соединения

Кобальт с кислотами: медленно растворяется в разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4 и быстро – разбавленной HNO_3 :



Под действием концентрированной дымящейся HNO_3 на холоде пассивируется. Плавиковая кислота (HF) и царская водка ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) реагирует с кобальтом на холоде. При комнатной температуре ледяная CH_3COOH , щавелевая, лимонная и винная кислоты очень медленно растворяют металл кобальт. Расплавленный KOH (550°C) так же растворяет кобальт.

Кобальт с солями: кобальт вытесняет Cu , Ag , Hg , Pd , Pt , Au из растворов их солей.

Соединения кобальта (II)

Число соединений кобальта (II) ограничено, они не устойчивы, окисляются, проявляя восстановительные свойства. Примеры: Co_2Se , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_4]$, $\text{Me}[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CO})]$.

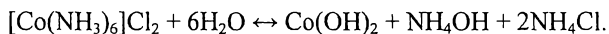
Большинство простых солей кобальта (II) образуются при обработке CoO или $\text{Co}(\text{OH})_2$ кислотами. Соли, полученные обработкой сильных кислот, в большинстве растворимы, растворы имеют розовый цвет и кислую реакцию, благодаря гидролизу. Разбавленные растворы солей Co (II) содержат аквакатион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Координационные соединения кобальта (II) довольно неустойчивы, легко окисляются до солей кобальта (III). Их нельзя отнести к типичным комплексам; они образуются в отсутствие окислителей (кислорода, воздуха). Исключением являются некоторые трудно растворимые комплексные соединения и ряд соединений, у которых лигандами служат молекулы с восстановительными свойствами, например, гидразин.

Известны следующие анионные комплексы- координационные соединения Co (II):

- 1) галогенидные $\text{Me}[\text{Co}\Gamma_3]$, $\text{Me}_2[\text{Co}\Gamma_4]$, $\text{Me}[\text{Co}\Gamma_6]$;
- 2) роданидные $\text{Me}_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$, $\text{Me}_4[\text{Co}(\text{CNS})_6]$, $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{CNS})_6]$;
- 3) оксалатные $\text{Me}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$;
- 4) цианидные $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$;
- 5) карбонилы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$;

Безводные соли Co (II): галогениды (CoCl_2), тиоцианат ($\text{Co}(\text{CNS})_2$), сульфат (CoSO_4) могут присоединять шесть молекул NH_3 , образуя неустойчивый комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, который разлагается водой по уравнению:



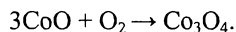
Равновесие смещено влево, поэтому NH_3 при соединении солей $\text{Co}(\text{II})$ не осаждает $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Оксид кобальта (II) CoO

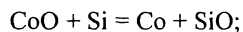
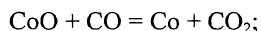
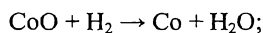
Получение:

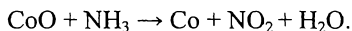
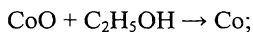
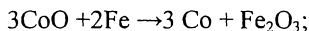
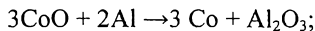
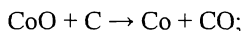
- 1) $\text{Co} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CoO} + 57,2 \text{ ккал},$
- 2) $\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2,$
- 3) $\text{Co} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + \text{N}_2,$
- 4) $\text{Co} + \text{NO} \rightarrow \text{CoO} + 0,5\text{N}_2,$
- 5) $2\text{Co} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{CoO} + 0,5\text{N}_2,$
- 6) $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CoO} + 0,5\text{O}_2,$
- 7) $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 0,5\text{O}_2,$
- 8) $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2\text{O},$
- 9) $\text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2,$
- 10) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoO} + 2\text{NO}_2 + 0,5 \text{O}_2,$
- 11) $\text{CoCO}_3 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO}_2,$
- 12) $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \rightarrow \text{CoO} + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O},$
- 13) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO} + \text{CO}_2,$
- 14) $\text{CoS} + 2/3\text{O}_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{SO}_2.$

CoO – серовато-зеленый кристаллический порошок, плотность равна $6,45 \text{ г/см}^3$, температура плавления равна $1935 \text{ }^\circ\text{C}$ (без разложения). Устойчив до $2860 \text{ }^\circ\text{C}$, при температуре больше этой разлагается на элементы; ферромагнитен при $19 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура Кюри) и выше этой температуры. Ниже $19 \text{ }^\circ\text{C}$ антиферромагнитен; плохо растворим в воде и других растворителях. Превращается в Co_3O_4 :



При нагревании до 100°C восстанавливается (H_2 , CO , Si , Al , C , Fe , NH_3 и спиртом) до металла Co :





CoO – основной оксид. Химические свойства:

- 1) вытесняет NH_3 из растворов солей аммония $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CoO} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) растворяется в сильных кислотах на холоде и в органических кислотах (при температуре) $\text{CoO} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- 3) Сплавляется со щелочами (избыток), образуя кобальтиты (Me_2COO_2) ярко-синего цвета; при растворении в теплых растворах щелочей образуются синие растворы гидроксокобальтитов (II) ($\text{Me}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$), которые гидролизуются и окисляются.
- 4) Из CoO можно получать разными способами соли:
 - а) $\text{CoO} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CoCl}_2$,
 - б) $\text{CoO} + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2$,
 - в) $\text{CoO} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CoCl}_2$,
 - г) $\text{CoO} + \text{S} \rightarrow \text{CoS}$,
 - д) $\text{CoO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CoS}$,
 - е) $\text{CoO} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CoSO}_4$;

5) при сильном нагревании (800 – 1500°C) CoO с разными оксидами металлов: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , PbO_2 , ZnO , MgO , NiO , MnO , SiO_2 – получают соединения строго определенного состава или твердые растворы, интенсивно окрашенные в синий, зеленый или розовый цвета, например: $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ – тенарова синь (алюминат кобальта), Co_2SnO_4 – лазурно-синий станнат, CoZnO_2 – зелень Ринмана (цинкат кобальта или турецкая зелень), $\text{Co}[\text{MgO}_2]$ – кобальтовый розовый твердый раствор (краситель).

Применение CoO

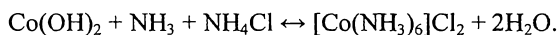
CoO применяют: 1) для изготовления отрицательных электродов аккумуляторов; 2) для получения окрашенных стекол, фарфора, эмалей; 3) в качестве катализатора (реакции окисления NH_3 , HCN), реакции де-

гидрогенизации: получение бутадиена из бутана, альдегидов из спиртов; реакции разложения (H_2O_2 , N_2O и др.); 4) для электролитических покрытий металлов.

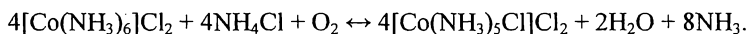
Гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ существует в виде двух модификаций α – $\text{Co}(\text{OH})_2$ и β - $\text{Co}(\text{OH})_2$. В коллоидном состоянии $\text{Co}(\text{OH})_2$ окрашен в коричневый цвет. α – $\text{Co}(\text{OH})_2$ – метастабильная неустойчивая модификация образуется в виде синего осадка при добавлении растворов щелочей к солям кобальта (0°C). Устойчивая модификация β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ образуется в виде розового осадка при добавлении растворов солей $\text{Co}(\text{II})$ к растворам щелочей, при нагревании α -модификации и при кипячении раствора $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со смесью KI с KIO_3 . Переход α - в β – не происходит в присутствии лактозы, мальтозы, сахарозы и желатины. Обе модификации слабо растворимы в воде, растворимы в теплых концентрированных растворах щелочей, минеральных кислот и в большинстве органических кислот, превращаются в CoO при нагревании в вакууме или в токе N_2 и образуют $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании на воздухе.

Из охлажденных растворов, полученных растворением $\text{Co}(\text{OH})_2$ в теплых концентрированных щелочах, выделяются красные устойчивые на воздухе кристаллы $\text{Co}(\text{OH})_2$.

При растворении α - и β – $\text{Co}(\text{OH})_2$ в аммиаке в присутствие солей аммония образуются желтые гексаммины $\text{Co}(\text{II})$:



Они устойчивы на воздухе и в присутствие окислителя превращаются в устойчивые вишнево-красные пурпуреосоли $\text{Co}(\text{III})$:



Металлохимия

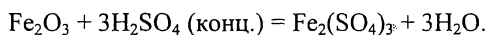
Fe , Co , Ni образуют непрерывные твердые растворы не только между собой, но и с другими переходными металлами. Например, α - Fe образует твердые растворы с V , Cr ; γ - Fe и β - Co с Mn , Ra , Ir , Pd , Pt ; β - Co взаиморастворим с Re , Ru , Os , а Ni (в отличие от Fe и Co) с Cu и Au . При взаимодействии Fe , Co , Ni с другими переходными металлами образуются соединения Курнакова. Такие соединения известны в системах: $\text{Fe} - \text{Pt}$, $\text{Fe} - \text{Pd}$, $\text{Fe} - \text{Co}$, $\text{Fe} - \text{Mn}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$; $\text{Co} - \text{Ni}$, $\text{Co} - \text{Mn}$, $\text{Co} - \text{Cr}$; $\text{Ni} - \text{Cu}$ и др. В силу различия металлохимических факторов элементы триа-

ды железа не взаимодействуют с металлами IA и IIA групп, а также с Ag и легкоплавкими Hg, Tl, Pb. С другими p-металлами (Al, Ga, In, Sn) образуют интерметаллические соединения. Например, FeAl_2 , CoSn , CoSn_2 , Ni_3Al , NiAl , Ni_3Ga , NiIn , Ni_3Sn .

Соли кислородсодержащих кислот

Сульфаты Э^{2+} образуются при растворении металлов в разбавленной серной кислоте. Из растворов они выделяются в обычном виде кристаллогидратов $\text{ЭSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – купоросы: Fe^{2+} - бледно-зеленого цвета; Co^{2+} - красного; Ni^{2+} - темно-зеленого (эти цвета характерны для гидратированных ионов Э^{2+}).

Сульфаты Э^{3+} можно получить только для Fe (III):



Сульфат Co^{3+} неустойчив как в растворе, так и в твердом состоянии. Сульфат Ni^{3+} - неизвестен.

Нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_2$ получают при растворении металлов с разбавленной HNO_3 на холоде; они легко растворяются в воде и из растворов выделяются в виде кристаллогидратов $\text{Э}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, цвет которых определяется цветностью гидратированного иона. Из нитратов Э^{3+} известен лишь $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, который образуется при растворении железа в 25% азотной кислоте.

Карбонаты известны для всех трех в степени окисления +2. FeCO_3 осаждается из раствора без кристаллизационной воды, а CoCO_3 и NiCO_3 образуются в виде кристаллогидратов $\text{ЭCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Способность солей Fe, Ni и Co к образованию кристаллогидратов свидетельствует о склонности их к комплексообразованию. Кристаллогидраты представляют собой типичный пример аквакомплексов, например, $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ и др.

Никель и его соединения

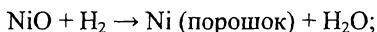
По химической активности никель уступает и железу, и кобальту. Он легко растворяется в разбавленной HNO_3 и медленно в разбавленной HCl и разбавленной H_2SO_4 с образованием солей Ni(II):



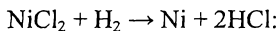
Для никеля наиболее устойчива степень окисления +2. NiO и Ni(OH)₂ – вещества зеленого цвета, проявляющие типичные основные свойства.

Получение:

1) металлический никель получают восстановлением из NiO, Ni₂O₃, Ni₃O₄ водородом, CO, C, Al, Si, И и другими восстановителями (реакции такие же, как с Co). Например:



2) восстановлением безводного NiCl₂ водородом при ~ 600 °С:



3) электролитическим путем – в результате электролиза раствора NiSO₄*7H₂O на катоде получается хрупкая масса никеля. Подбирают pH, i_{кат.}, t°, концентрацию раствора соли никеля. Например, 180 г/л NiSO₄*7H₂O, 25 г/л NH₄Cl, 30 г/л H₃BO₃; pH равно 5,6 – 5,9; температура равна 45 – 60 °С; I_{кат.} = 2,5 – 5 А/дм². Анод – Pt.

Физические свойства: Ni – тяжелый (ρ = 8,9 г/см³), твердый (по шкале Мооса = 5), но он ковкий, тягуч, хорошо перерабатывается под давлением, тугоплавкий (t_{пл.} = 1455 °С), имеет низкую электро – и теплопроводность. С химической точки зрения никель в компактном состоянии неактивен. Он не корродирует в воде, на воздухе и в различных растворах. В виде порошка более активен:

1) при комнатной температуре: во влажном воздухе с Cl₂, Br₂ → дигалогениды NiCl₂ и т.п.; в кислороде или с водой → NiO.

2) при нагревании: с галогенами → NiF₂, NiCl₂; с серой → NiS, Ni₂S₃, Ni₆S₅; с C, Si, И → Ni₃C, Ni₃B, Ni₂Si; с H₂S → NiS; с P, As, Sb → NiP₂, NiP₃, Ni₃As₂, NiSb; с SO₂ → NiS и NiO; с NO₂, CO₂ → NiO; с CO → Ni(CO)₄ или Ni₃C; с CH₄, C₂H₂, C₆H₆, C₆H₁₂ → Ni₃C; с NaOH в вакууме → NiO; с Hhal → NiHal₂.

С разбавленными кислотами HCl, H₂SO₄, HNO₃ медленно растворяется с выделением водорода, чем больше разбавление, тем выше температура нужна для растворения никеля. В концентрированной азотной кислоте (t = 15 °С) никель пассивируется, а при 72 °С энергично раство-

руется. В царской водке растворяется образуя NiCl_2 . Медленно растворяется в угольной, фосфорной и в органических (винная, лимонная и щавелевая) кислотах.

Соединений Ni(I), Ni(III), Ni(IV) – очень мало.

Ni_2O – оранжево-желтый оксид;

Ni(I): неустойчивы.

NiOH – синий гидроксид,

NiCN – оранжевый цианид,

Ni_2S – желтый сульфид,

Ni_2Se – желтый селенид,

Ni(III) и Ni(IV) неустойчивы:

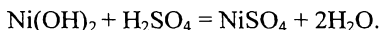
$\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидратированный оксид (+3),

Ni_2S_3 – сульфид (+3),

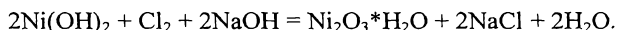
LiNiO_2 – никелаты (Ni 4+),

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ – ацетаты (+3).

Гидроксид Ni(II), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – плохо растворим в воде и в концентрированных щелочах, при нагревании (240 °C) образуется NiO; обладает основными свойствами, растворяется в кислотах:



В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ устойчив на воздухе и окисляется только сильными окислителями, например, хлорной и бромной водой в щелочной среде:



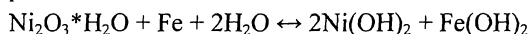
Ni^{2+} , т.е. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ образует интенсивно окрашенные хелатные соединения с органическими соединениями, содержащие оксимную группу N-OH, например, диметилгиоксим $\text{HO-N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-OH}$ в аммиачной среде получается красный цвет.

Применение

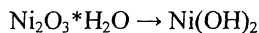
Сталь: C < 1,7 % масс простая, легированная – добавки Cr, Ni, Mn, Co и др. V, W.

Чугун: C > 1,7 % масс.

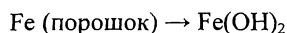
На принципе анодного окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ основано действие аккумуляторов Эдисона, в которых используется щелочной электролит KOH ; они дают электрический ток напряжением 1,8В по реакции:



Анод:

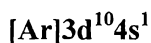


Катод:



Электролит: раствор KOH .

Медь



Название «медь» дано в честь острова Кипр – *cuprum*, где найдены богатые залежи меди, и в древности организовано и развито производство медных изделий.

Распространенность в природе:

В природе медь находится в самородном состоянии и в виде соединений, главным образом, – сульфидов. Самородная медь в качестве примесей содержит Cu_2O , Fe , Pb , Ag , Hg или Au , встречается редко.

Минералы меди:

Cu_2S – халькозин – серо-черные призматические кристаллы ;

CuFS_2 - халькопирит – желтые кристаллы;

Cu_2O – куприт – серовато-красные кубические кристаллы ;

$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ или $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – малахит – зеленые сталактиты;

Большинство соединений меди встречается вместе с другими металлами, образуя полиметаллические руды, которые содержат (кроме ценной части) пустую породу кислого (редко щелочного) характера. В среднем соединение меди в руде составляет 1-2 % вес. В земной коре медь 0,01% вес, в метеоритах – в 16 раз больше.

Физические свойства меди

Медь – металл медно-красного цвета с ярким блеском в хорошо отполированном состоянии. Цвет меди в коллоидном состоянии может быть от зеленого до фиолетового. Очень тонкие листы меди просвечивают. Медь относится к тяжелым металлам $\rho = 8,96 \text{ г/см}^3$, твердость равна 3 из 10 по шкале Мооса, имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку, пластична, легко кусается, способна к вытягиванию, фольга толщиной 2,6 мкм, температура плавления равна 1083°C , кипит при температуре 2582°C , диамагнитна, очень хорошо проводит электричество и тепло.

Сплавы меди:

- 1) Бронзы – оловянные с Sn,
 - алюминиевые с Al,
 - специальные (Cu, Sn, Al, Pb, Ni, Mn, Fe, Si, Be и др.);
- 2) Латунь (20-80% Cu, ост. Zn);
- 3) Томпак (90% Cu, 10% Zn);
- 4) Аргентан (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni);
- 5) «Новое серебро» (50% Cu, 25% Zn, 25% Ni);
- 6) Константан (85% Cu, 12% Mn, 3% Ni);
- 7) Мельхиор (80% Cu, 20% Ni);
- 8) Сплав Деварда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn).

Химические свойства меди и ее соединений

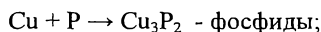
Медь относительно инертна, хотя взаимодействует с типичными неметаллами, кислотами, солями: основные степени окисления +1 и +2.

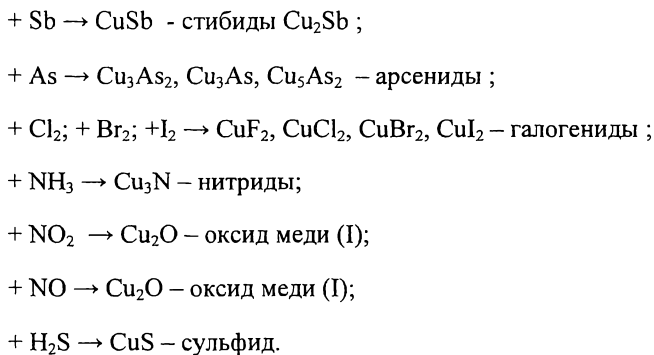
1) Во влажном воздухе: $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ и далее $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Если присутствует CO_2 , H_2S , SO_2 , то медь покрывается защитной пленкой, состоящей из основных солей карбоната и сульфата ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ и $\text{Cu}_3[(\text{OH})\text{SO}_4]$).

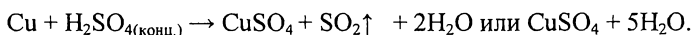
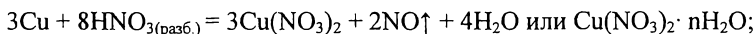
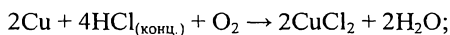
2) При нагревании до $100\text{-}130^\circ\text{C} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ пурпурного цвета, при $200^\circ\text{C} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ медь горит ярко-зеленым пламенем.

3) При нагревании без доступа воздуха:

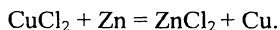




4) С неорганическими кислотами:



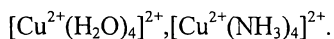
5) $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,346 \text{ В}$ – невысокая активность, медь вытесняется из растворов своих солей более активными металлами, например, цинком.



Применение

Большинство соединений меди очень токсично, но некоторые из них применяют в медицине для лечения проказы, анемии, диабета и других. Разбавленный раствор CuSO_4 – рвотное средство, а летальная доза для человека 2-3 г CuSO_4 . Раствор медного купороса используется в садоводстве как средство защиты растений от грибковых заболеваний – фунгициды (виноградная лоза). Медь и ее сплавы используются во всех отраслях техники, в химической промышленности, как катализатор, покрытие от коррозии, красители.

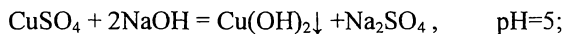
Известны многочисленные соединения Cu(II) , ограниченное количество Cu(I) и несколько соединений Cu(III) . Большинство соединений Cu(I) белые: CuCl , CuBr , CuI , CuCN , CuCH_3COO ; некоторые соединения Cu(I) красные: Cu_2O , CuF , $\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$; желтые: CuOH ; синие: Cu_2S ; черные: Cu_2Se , Cu_2Te . Соединения Cu(I) устойчивы при высокой температуре, плохо растворимы в воде, но легко окисляются в воздухе, обладают выраженными восстановительными свойствами, склонны к образованию координационных соединений $[\text{Cu}^+\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$,



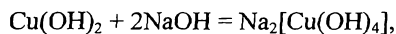
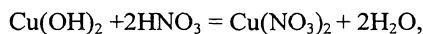
Закись меди Cu_2O – красные кристаллы, в природе - куприт. При нагревании легко восстанавливается до металла H_2 , CO , Mg , Al , Zn . Если восстанавливается Mg , Zn , Al , то получаем соответственные сплавы. Гидрат закиси меди $\text{Cu}(\text{OH})$ – желтые кристаллы – получают из солей $\text{Cu}(\text{I})$ с щелочью при $\text{pH}=3$: $\text{CuCl} + \text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH}) + \text{KCl}$. При кипячении $2\text{Cu}(\text{OH}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Соли $\text{Cu}(\text{I})$: CuCl , CuF , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+\text{Cl}^-$, CuI встречается в природе в виде минерала маршита: Cu_2S – халькозин, Cu_2SO_3 , Cu_2SO_4 , CuCN , CuNO_3 и другие.

Растворы соединений $\text{Cu}(\text{II})$ синего цвета благодаря гидратированному иону $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и белого цвета в безводном состоянии: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 . Большинство солей $\text{Cu}(\text{II})$ растворимы в воде. Пониженная растворимость: CuS , $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и основных солей, например, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Образуются координационные соединения аквакомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и аммиачные $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Одно и то же соединение в зависимости от степени гидратации может иметь разный цвет: CuCl_2 - зеленый, с небольшим количеством воды – коричнево-зеленый, с большим количеством воды – синий.

При добавлении небольших количеств щелочи к соли $\text{Cu}(\text{II})$ образуется зеленый осадок основной соли, при избытке щелочи образуется студнеобразный осадок зеленовато-синий $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В избытке аммиака образуется лазурно-синие растворимые комплексы.



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – слабое основание,



$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ – образуется реактив Швейцера, который служит для растворения целлюлозы, гидро-и нитро-целлюлозы. Устойчивый порошок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ используется как пигмент под названием “бремевая синь”.

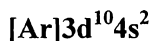
Соли $\text{Cu}(\text{II})$: CuF_2 , $\text{CuF}_2 \cdot \text{CuO}$, $\text{CuF}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl_2 чаще димер: Cu_2Cl_4 или $\text{Cu}[\text{CuCl}_4]$, $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 2, 3, 4$, цвет от зеленого до

коричневого; хлорсоли с хлоридами щелочных металлов: $\text{Me}[\text{CuCl}_3]$, $\text{Me}[\text{CuCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; броматы и иодаты: $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{IO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$; основные соли: CuOHIO_3 и др.; полисульфиды: Cu_2S_3 , Cu_2S_5 , Cu_2S_2 – коричневые; сульфиты, сульфаты: CuSO_3 – неустойчивый, CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; нитраты: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 6, 7$); фосфаты: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и др., карбонаты, арсенаты, цианиды, двойные соли.

Комплексные соли (примеры комплексных катионов и анионов): $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CuBr}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и др.

Соединения $\text{Cu}(\text{III})$ – очень малочисленны: Cu_2O_3 – оксид меди (III) красные кристаллы; KCuO_2 – купрат (III) калия – синие кристаллы; $\text{H}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$ – диортопериодатная кислота меди (III) и её соли $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др. – сильные окислители с интенсивной окраской.

Цинк



Латуни – сплав Zn и Cu известны с древних времен, а металлический Zn впервые получен в 1746 году в Англии. Распространённость в земной коре 0,02 вес. %. Встречаются только в виде соединений в различных минералах: цинковая обманка (сфалерит) – кубические желтые кристаллы или черные кристаллы в смеси с Cd , In , Mn , Hg , Fe , Cu , Sn , Pb и др. Вюртцит ZnS – коричнево-черные кубические кристаллы. Цинковый шпат (слитсонит) ZnCO_3 – белые, зеленые, коричневые, серые кристаллы в зависимости от примесей. Цинкит ZnO – желтые или оранжевые кристаллы.

Все входят в состав цинковых руд (Россия, Финляндия, Норвегия, Германия, Бельгия, Китай, Турция, Юго-западная Африка). Получение: 1) Металлургическим способом из руд. Руда обогащается вюртцитом ZnS ; 2) Прокаливается в печах (700°C) до ZnO : $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + 221 \text{ ккал}$; 3) $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO} - 57 \text{ ккал}$ или $\text{ZnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2 + 47 \text{ ккал}$. Чтобы цинк не окислился, реакцию проводят в ретортах, где пары цинка конденсируются при температуре $\leq 420^\circ\text{C}$, чтобы цинк не плавился. Получается цинк с примесями.

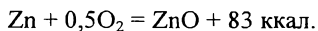
Чистейший цинк 99,99 % получают электролизом 1М раствора $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, подкисленного серной кислотой 0,5М; температура равна 35 °С; анод – Pb; катод – Al, $i = 2-4 \text{ А/дм}^2$ в деревянных или цементных ваннах.

Физические и химические свойства цинка и его соединений

Zn – блестящий серебристо-белый металл, тяжелый $\rho = 7,13 \text{ г/см}^3$, температура плавления равна 419, 44 °С, температура кипения равна 906 °С, твердость равна 2,5 – 2,9. При 100 – 150 °С становится пластичным, ковким (тягучим, даже вязким), при 200 °С – хрупким, может быть превращен в порошок. Диамагнетик. Имеет пять изотопов. Загрязнение Pb, As вызывает хрупкость цинка. Известны сплавы цинка с Al, Cu, Sn, Mg, Ca, Ni, Pb, Fe, Mn, Sb, Bi, Hg, Au, Pd, Pt, W, La и др. Химически цинк менее активен, чем щелочные и щелочноземельные металлы, но более активен чем, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Au.

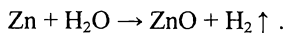
В сухом воздухе долго остается блестящим, во влажном – покрывается защитной пленкой оксида основного карбоната, которая защищает цинк от коррозии и, поэтому цинком покрывают железные листы – цинкование.

При сильном нагревании цинк воспламеняется и горит ярким синезеленым пламенем:

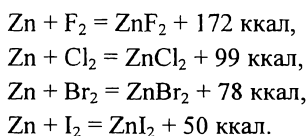


Цинк не разлагает воду даже при кипячении т.к. поверхность его в воде покрывается пленкой $Zn(OH)_2$, которая предохраняет его от дальнейшего разрушения.

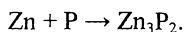
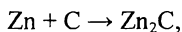
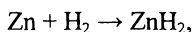
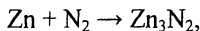
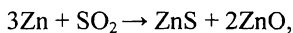
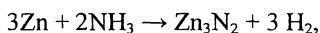
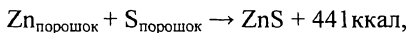
При температуре близкой к температуре плавления цинк разлагает пары воды:



При комнатной температуре во влажном воздухе реагирует с галогенами:

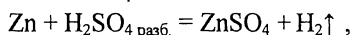
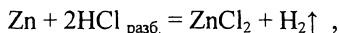


Другие реакции:



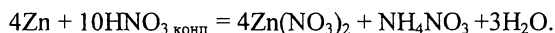
$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,761 \text{ В}.$$

Легко растворяется в кислотах и щелочах:

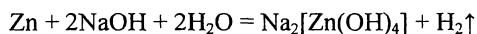


пузырьки водорода покрывают поверхность цинка и реакция замедляется.

В концентрированных кислотах цинк – восстановитель:



В щелочах образуются гидроксоцинкаты и водород:

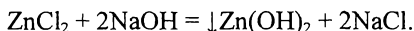


Цинк вытесняет из солей менее активные металлы (Cu, Ag, Au, Hg, Pt и др.) и восстанавливает хромовую, марганцевую, молибденовую кислоты, соли Fe(III) и Sn(IV).

Применение: 1) сплавы 2) защита от коррозии 3) гальванические элементы 4) получение водорода, неактивных металлов. 5) микроэлемент, необходимый для человека и растений – входит в состав фермента (перенос CO_2). Нетоксичен. Вдыхание в больших дозах паров хлорида цинка – смертельно! Токсичен в смеси с As, Sb, Pb, Cd.

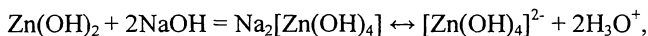
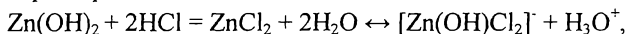
Соединения Zn(II)

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ – белый объемистый осадок:



В кристаллическом состоянии $Zn(OH)_2$ имеет пять модификаций: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$. При комнатной температуре в воде устойчив только ϵ - $Zn(OH)_2$.

$Zn(OH)_2$ – мало растворимо в воде при 39 °С. Имеет амфотерный характер:



$Zn(OH)_2 + NaOH_{\text{конц.}} =$ гидроксоцинкаты: $Na[Zn(OH)_3] \cdot 3H_2O$;

$Na[Zn(OH)_3]$; $Na_2[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O$, которые осаждаются спиртом.

$Zn(OH)_2 + NH_4OH$ (изб.) = гидроксидгексамминцинка $[ZnN(NH_3)_6(OH)_2]$.

Соли Zn(II): ZnF_2 , $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , ZnS , $ZnSO_4$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ или $[Zn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, $Zn(CN)_2$, $Zn(NH_2)_2$ – амид, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Zn_3N_2 , $Zn_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, ZnC_2 , $ZnCO_3$; цинкоорганические соединения: $Zn(CH_3)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, C_6H_5ZnI , $Na[Zn(C_2H_5)_3]$ и др.

f – металлы

В III группу периодической системы помимо скандия, иттрия, лантана и актиния входят два семейства f-элементов. Элементы шестого периода (4f-элементы) называют лантаноидами (т.е. подобные лантану), элементы седьмого периода (5f-элементы) – актиноидами. Каждое семейство содержит по 14 элементов, в периодической системе их обычно выносят в отдельные ряды нижней части таблицы.

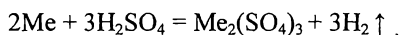
В группу лантаноидов входят элементы с порядковыми номерами 58 – 71, от церия Ce до лютеция Lu. По мере увеличения заряда ядра у лантаноидов происходит заполнение электронами внутреннего 4f-подуровня. Все лантаноиды, а также иттрий Y и лантан La очень похожи по свойствам. В природе они встречаются в одних и тех же минералах, и их

разделение – сложная задача. Эти 16 элементов принято называть редкоземельными (РЗЭ).

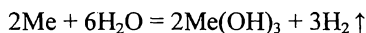
С увеличением заряда ядра в ряду 4f-элементов монотонно уменьшаются орбитальные радиусы атомов и ионные радиусы Me^{3+} . Это явление называют лантаноидным сжатием. Оно приводит к тому, что радиусы атомов 5d-металлов, следующих за лантаноидами, оказываются практически равными радиусам их аналогов из 4d-ряда. Как следствие, химические свойства 4d- и 5d – металлов оказываются очень схожими, что было уже рассмотрено выше.

Все лантаноиды – типичные металлы серебристо-белого цвета. Они пластичны, хорошо проводят электричество. Наиболее характерная степень окисления +2 (Sm, Eu, Tm, Yb) и +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy). Степень окисления +3 реализуется путем перехода одного 4f-электрона на 5d-подуровень и потерей трех внешних электронов $5d^1 6s^2$. Остальные 4f-электроны экранированы внешним и предвнешним слоями и поэтому мало влияют на химические свойства элемента. Отсюда вытекает необычное химическое сходство всех лантаноидов.

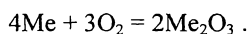
Благодаря тому, что f-электроны почти не участвуют в образовании химических связей, лантаноиды образуют соединения с преимущественно ионным типом связи аналогично щелочноземельным элементам. Все они – довольно активные металлы, по химической активности близки к магнию, но уступают кальцию. Практически все стандартные электродные потенциалы $E^{\circ}_{Me^{+}/Me}$ имеют значение, меньшее -2,0 В, поэтому лантаноиды легко вытесняют водород из кислот:



и даже из воды (при нагревании):



Для предотвращения окисления влагой воздуха многие лантаноиды хранят под слоем керосина (подобно щелочным металлам). При нагревании лантаноиды реагируют с кислородом (и галогенами):

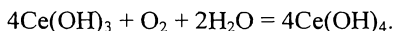


Реакция с водородом происходит при температуре выше 400 °С, образующиеся гидриды часто представляют собой нестехиометрические

соединения. Эту реакцию исследуют на предмет возможного использования для хранения водорода.

Гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_3$ нерастворимы в воде, они представляют собой основание средней силы, сравнимые с $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Соли сильных кислот хорошо растворимы в воде, в растворах образуются аквакомплексы Me^{+3} с высокими координационными числами, например, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Степень окисления +4 наиболее устойчива у церия – первого элемента ряда. На воздухе в щелочной среде гидроксид церия (III) постепенно превращается в гидроксид церия (IV):



Соединения Ce^{4+} по окислительной способности и кислотно – основным свойствам напоминают Fe^{3+} . Они способны окислять этанол, сернистый газ, иодиды:



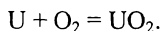
Гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ проявляет слабые амфотерные свойства. Лантаноиды нашли практическое применение в различных областях техники. Их используют в качестве легирующих добавок к чугунам и сталям, оксиды применяют как катализаторы крекинга нефти, из интерметаллидов неодима и самария изготавливают мощные постоянные магниты, кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов (YAG), в которых часть атомов иттрия замещена на атомы неодима, служат активными элементами лазеров NdYAG.

Актиноиды – это семейство из 14 радиоактивных элементов с атомными номерами от 90 до 103: оно начинается торием Th и заканчивается лоуренсием Lr. У атомов этих элементов по мере увеличения заряда ядра происходит заполнение 5f-подуровня. Элементы, следующие в периодической системе за ураном ($z=92$), называют трансурановыми – это касается не только актиноидов, но и следующих за ними 6d- и 7p – элементов. Изучению физических и химических свойств трансурановых элементов препятствуют их высокая радиоактивность и короткое время жизни.

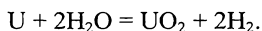
Все актиноиды – тяжелые металлы серебристо-белого цвета. Простые вещества химически очень активны. На воздухе они постепенно окисляются кислородом и азотом, при нагревании взаимодействуют с

галогенами. Для актиноидов характерно разнообразие степеней окисления – от +2 до +7 у разных элементов. Мы кратко рассмотрим только химию урана – самого распространенного в природе актиноида.

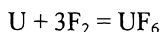
Уран проявляет в соединениях степень окисления +3, +4, +6, наиболее устойчива последняя. На воздухе уран окисляется кислородом и покрывается черной пленкой, а при небольшом нагревании сгорает:



При повышенной температуре уран реагирует с водяным паром:

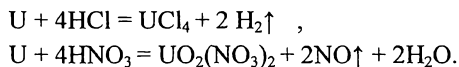


Со фтором взаимодействует уже при комнатной температуре, превращаясь в высший фторид:

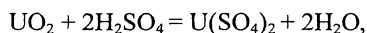


Именно в виде этого летучего соединения и производят разделение изотопов ^{235}U и ^{238}U методом газовой диффузии.

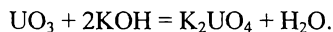
Уран легко растворим в соляной и азотной кислотах:



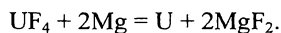
Оксид урана (IV) UO_2 проявляет преимущественно основные свойства:



а высший оксид UO_3 – ярко выраженные амфотерные свойства. При растворении в кислотах он образует соли оксокатиона уранила UO_2^{2+} :



Для получения урана руду предварительно обогащают, затем содержащиеся в ней соединения урана путем ряда превращений переводят в тетрафторид UF_4 , который восстанавливают магнием:



Применяются в основном изотопы урана ^{235}U в качестве топлива в ядерных реакторах, а изотоп плутония ^{239}Pu – основной компонент ядерного оружия.

Коротко о главном

1. Общие свойства металлов: высокая тепло- и электропроводность, низкая электроотрицательность, простые вещества – восстановители, в соединениях только положительные степени окисления. Химическая активность простых веществ – металлов характеризуется электрохимическим рядом напряжений: металлы, расположенные левее водорода, вытесняют его из кислот.
2. Для улучшения физических и механических свойств металлов используют их смеси – сплавы. Свойства сплавов отличаются от свойств образующих его металлов.
3. Основные способы получения металлов: 1) восстановление оксидов; 2) электролиз расплавов и растворов.
4. S – металлы – наиболее активные металлы и самые сильные восстановители. В соединениях они проявляют единственную степень окисления +1 или +2, их оксиды и гидроксиды имеют основной характер.
5. P – металлы – более слабые восстановители, чем s – металлы. В соединениях проявляют степень окисления +n и (n-2), где n - номер группы. Соединения в высшей степени окисления имеют свойства окислителей.
6. У d – элементов происходит заполнение электронами предвнешнего d – подуровня. Физические и химические свойства d – металлов очень разнообразны и зависят от номера группы, однако есть и общие свойства: разнообразие степеней окисления, склонность к образованию комплексных соединений. С увеличением степени окисления переходного металла уменьшается восстановительная и возрастает окислительная способность его соединений, а характер оксидов и гидроксидов меняется от основного к кислотному.
7. Все лантаноиды (4f – металлы) обладают очень сходными химическими свойствами.

Примечание: Физика-химия бинарных соединений металлов рассмотрена в отдельном учебно-методическом пособии и этот раздел выносится на самостоятельную работу студентов, о чем уже говорилось в предисловии.

Используемая литература

1. Сычев А.П., Фадеев Г.Н. Химия металлов, М.: Просвещение, 1974. – 160 с.
2. Еремин В.В., Борщевский А. Я. Основы общей и физической химии, Долгопрудный: Издательский дом Интеллект, 2012. – 848 с. Глава 7. Химия металлов, с. 166-211.
3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия, т.2. Химия металлов, М.: Мир, 1972. – 871с.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия, М.: Высшая школа.,2004. – 527 с.

Авторская редакция

Отпечатано с оригинал-макета заказчика

Подписано в печать 03.07.14. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 6,9. Уч.-изд. л. 4,9.

Тираж 25 экз. Заказ № 1237.

Типография ФГБОУ ВПО

«Удмуртский государственный университет»

426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.

Тел. 68-57-18