Металлы побочных подгрупп

- Подгруппа меди (медь, серебро, золото)
- Подгруппа цинка (цинк, кадмий, ртуть)
- Переходные металлы (хром, марганец, молибден, вольфрам и др.)
- Подгруппа железа (железо, кобальт, никель)
- Платиновая группа

(рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина)

Подгруппа меди. Cu, Ag

Медь Cu	[Ar] $3d^{10}4s^{1}$	0, +1, +2

Серебро Ag	[Kr] $4d^{10}5s^{1}$	0, +1, +3

Особенностью является наличие заполненного предвнешнего d-подуровня, достигаемое за счёт перескока электрона с внешнего s-подуровня. Причина такого явления заключается в высокой устойчивости полностью заполненного d-подуровня.

Химические свойства меди

при 400–500°C : $2Cu + O_2 = 2CuO$;

при 1000°C : $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$

при 400°C : $Cu + S = CuS$;

при выше 400°C : $2Cu + S = Cu_2S$

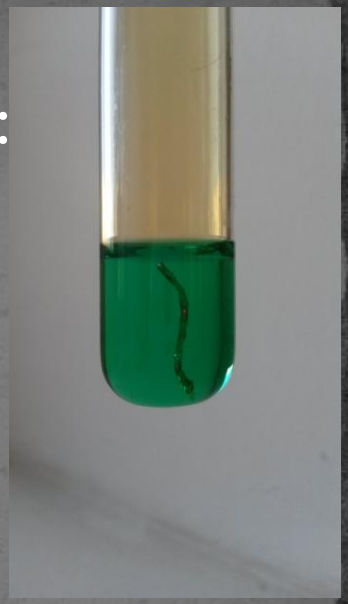
при нагревании с фтором, хлором, бромом образуются галогениды меди (II) $Cu + Br_2 = CuBr_2$

с йодом – образуеся йодид меди (I): $2Cu + I_2 = 2CuI$

Медь не реагирует с водородом, азотом, углеродом и кремнием

В присутствии углекислого газа и паров воды её поверхность покрывается зелёным налётом, представляющим собой основной карбонат меди(II) (CuOH)2CO3

Химические свойства меди



Растворяется в разбавленной азотной кислоте:

$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями:

$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;

$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

Медь растворяется в водном растворе аммиака в присутствии кислорода воздуха с образованием гидроксида тетраамминмеди (II):

$2Cu + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2$.

Медь окисляется оксидом азота (IV)

$2Cu + NO_2 = Cu_2O + NO$

и хлоридом железа(III) $Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2$

Качественная реакция на Cu^{2+}

- Соли Cu2+ обычно окрашены в голубой или зеленоватый цвет.

- Образование нерастворимого гидроксида меди (II) голубого цвета:

$CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$

- Образование красно-бурого осадка гексациано феррата (II) меди

$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$

Химические свойства серебра

- При обычных условиях реагирует с серой, образуя сульфид серебра (I): $2Ag + S = Ag_2S$,

  при нагревании с галогенами образуются галогениды серебра (I): $2Ag + Br_2 = 2AgBr$.
- Серебро не реагирует с кислородом, водородом, азотом, углеродом и кремнием.
- Растворяется в разбавленной азотной кислоте

  $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$
- Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями:
  - $2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$;
  - $Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$.

Качественная реакция на Ag^+

- Образование белого творожистого осадка

$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$, растворимого в гидрате аммиака

$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl$

- Образование красного осадка

$Ag^+ + CrO_4^- = AgCrO_4\downarrow$

- Образование желтого осадка

$Ag^+ + PO_4^{3-} = Ag_3PO_4\downarrow$

- Образование белого-чернеющего осадка

$Ag^+ + S_2O_3^{2-} = Ag_2S_2O_3$ (разлагается)

Подгруппа цинка. Zn, Hg

- Цинк [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$

хрупкий переходный металл голубовато-белого цвета (тускнеет на воздухе, покрываясь тонким слоем оксида цинка).

- Ртуть [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$

один из двух химических элементов (и единственный металл), простые вещества которых при нормальных условиях находятся в жидком агрегатном состоянии

☿

Химические свойства цинка

- На воздухе покрывается оксидной пленкой, при сильном нагреве горит голубоватым пламенем

$2Zn + O_2 = 2ZnO$

- При н.у. $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$
- С парами воды при температуре красного каления

$Zn + H_2O = ZnO + H_2$

- Вытесняет водород из разбавленых кислот

$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

- С разбавленной HNO3

$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

- С концентрированными кислотами-окислителями

$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;

$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

Химические свойства цинка

Типичный переходный элемент.

- $Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;
- $Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

Оксид цинка:

- $ZnCO_3 = ZnO + CO_2$
- $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$;
- $ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$.

Гидроксид цинка:

- $ZnCl_2 + 2NaOH = Zn(OH)_2 + 2NaCl$
- $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$;
- $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$
- $Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$

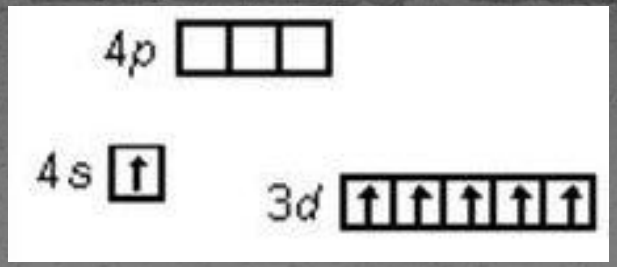
Качественная реакция на Zn^{2+}

Образование нерастворимого основания

$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)2\downarrow + 2OH- = [Zn(OH)4]^{2-}$

осадок белого цвета, растворимый в избытке щелочи

Хром



Эл. Конфигурация [Ar] $3d^5\ 4s^1$

Степень окисления	Оксид	Гидроксид	Характер	Преобладающие формы в растворах	Примечания
+2	CrO (чёрный)	$Cr(OH)_2$ (желтый)	Основный	Cr^{2+} (соли голубого цвета)	Очень сильный восстановитель
+3	Cr_2O_3(зелёный)	$Cr(OH)_3$ (серо-зеленый)	Амфотерный	Cr^{3+} (зеленые или лиловые соли) $[Cr(OH)_4]^-$ (зелёный)	
+4	CrO_2	не существует	Несолеобразующий	-	Встречается редко, малохарактерна
+6	CrO_3(красный)	H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$	Кислотный	CrO_4^{2-} (хроматы, желтые) $Cr_2O_7^{2-}$ (дихроматы, оранжевые)	Переход зависит от pH среды. Сильнейший окислитель, гигроскопичен, очень ядовит.

В свободном виде — голубовато-белый металл с кубической решеткой, один из самых твердых чистых металлов

Соединения хрома Cr 2+

Оксид хрома (2) - CrO – твердое ярко – красное вещество, типичный основной оксид (ему соответствует гидроксид хрома (2) - $Cr(OH)_2$), не растворяется в воде, но

растворяется в кислотах:

$CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$

окисляется на воздухе:

$4CrO + O_2 = 2Cr_2O_3$

Гидроксид хрома (2) - $Cr(OH)_2$ – вещество желтого цвета, плохо растворимо в воде, с ярко выраженным основным характером, поэтому взаимодействует с кислотами:

$Cr(OH)_2 + H_2SO_4 = CrSO_4 + 2H_2O$

Соединения хрома Cr 3+

Наиболее устойчивая с.о. хрома.

<u>Оксид хрома (3)</u> - Cr_2O_3 нерастворим в воде, тугоплавкий, по твёрдости близок к корунду, имеет амфотерный характер, однако в кислотах и щелочах растворяется плохо.

С концентрированными растворами кислот и щелочей взаимодействует с трудом:

$Cr_2O_3 + 6\,KOH + 3H_2O = 2K_3[Cr(OH)_6]$

$Cr_2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + 3H_2O$

<u>Гидроксид хрома (3)</u> $Cr(OH)_3$ получают:

$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3KCl$

Легко взаимодействует с кислотами и щелочами, т.е. проявляет амфотерные свойства:

$Cr(OH)_3 + 3HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$

$Cr(OH)_3 + 3KOH = K_3[Cr(OH)_6]$

Соединения хрома Cr 6+

Оксид хрома (6) - CrO_3 – темно – красное кристаллическое вещество,
хорошо растворимо в воде,
типичный кислотный оксид.
Этому оксиду соответствует две кислоты:

$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$ *(хромовая кислота – образуется при избытке воды)*

$CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$ *(дихромовая кислота – образуется при большой концентрации оксида хрома (3)).*

Оксид хрома (6) – очень сильный окислитель

Хромат и дихромат

Хроматы и их растворы имеют желтую окраску, дихроматы – оранжевую. Хромат - ионы CrO42- и дихромат – ионы Cr2O72- легко переходят друг в друга при изменении среды растворов

В кислой среде раствора хроматы переходят в дихроматы:

$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

В щелочной среде дихроматы переходят в хроматы:

$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

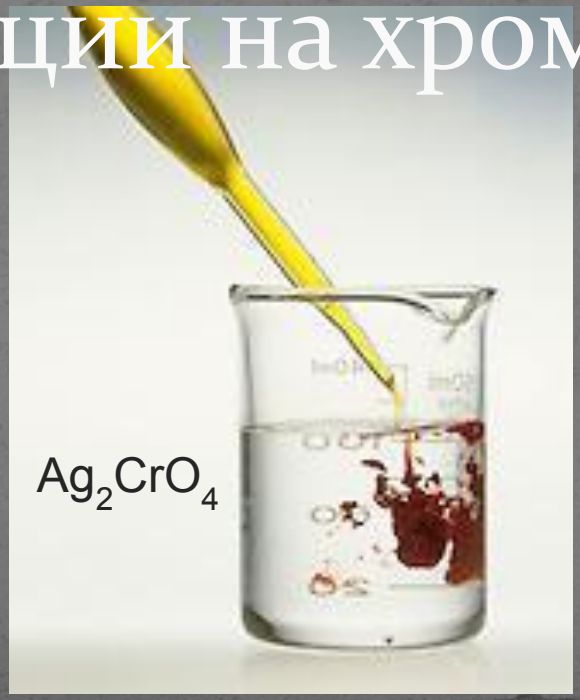
Окислительные свойства Cr 6+

Дихроматы – сильные окислители.

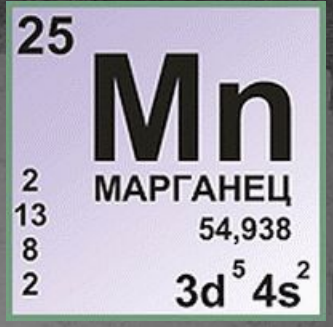
Под действием восстановителей в кислой среде переходят в соли хрома (III)

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Качественные реакции на хромат-и



Марганец



- Электронная конфигурация [Ar] $3d^5\ 4s^2$
- Простое вещество **марганец** — металл серебристо-белого цвета. Наряду с железом и его сплавами относится к чёрным металлам.
- Известны пять аллотропных модификаций марганца
- Один из основных минералов марганца — пиролюзит (MnO_2), родохрозит (марганцевый шпат, малиновый шпат) $MnCO_3$
- Характерные степени окисления марганца: 0, +2, +3, +4, +6, +7 (+1, +5 мало характерны)

Получение марганца

Алюминотермическим методом, восстанавливая оксид Mn_2O_3, образующийся при прокаливании пиролюзита:

$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2$$

$$Mn_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Mn + Al_2O_3$$

Степени окисления и соединения

+2	+3	+4	+6	+7
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3 (не получен)	Mn_2O_7
основные оксиды		амфотерный оксид	кислотные оксиды	
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4 \equiv H_4MnO_4$	H_2MnO_4	$HMnO_4$
основания		амфотерный гидроксид	кислоты	

Соли Mn 2+

Соли Mn (II) получаются при растворении марганца в разбавленных кислотах. Растворы этих солей практически бесцветны. При действии на них растворов щелочей выпадает белый осадок гидроксида марганца (II), который на воздухе быстро темнеет, окисляясь в бурый гидроксид марганца (IV):

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

$MnCl_2$
$MnSO_4$

Соединения Mn 4+

Наиболее устойчивым соединением марганца является темно-бурый **диоксид марганца** MnO_2 (главный компонент важнейшего природного соединения марганца — *пиролюзита*). В кислой среде MnO_2 является достаточно сильным окислителем. Это его свойство используется, в частности, при получении хлора:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Соединения Mn 7+

Марганцовая кислота является очень сильной кислотой, которая существует только в водном растворе. Самая известная и широко применяемая соль этой кислоты — **перманганат калия** $KMnO_4$. Это кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета, умеренно растворимое в воде. Растворы $KMnO_4$ имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях — фиолетовый цвет, свойственный ионам MnO_4^-. Перманганат калия — сильный окислитель, легко окисляет многие органические и неорганические вещества.

Окислительные свойства перманганата, в зависимости от среды реакции

- Кислая среда

$$\overset{+7}{2KMnO_4} + \overset{+4}{5K_2SO_3} + 3H_2SO_4 = \overset{+2}{2MnSO_4} + \overset{+6}{6K_2SO_4} + 3H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

- Нейтральная среда

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

- Щелочная среда

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$