Металлы *p*-семейства

Al, Sn, Pb, Bi

Автор: к.х.н., доцент
Мартынова Т.В.

Электронное строение

Металл	Валентные e^-	Проявляемые СО	Координационные числа
Al	$3s^2p^1$	+3	4, 6
Sn	$5s^2p^2$	+2, +4	4, 6
Pb	$6s^2p^2$	+2,+4	4, 6
Bi	$6s^2p^3$	+3, +5	3

Нахождение в природе, получение

Металл	Природные минералы	Получение
Al	Бокситы содержат 32-60% Al_2O_3 (глинозема) Анулит $-K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ Нефелин – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_3$	Электролиз расплава смеси $Na_3[AlF_6]$ -криолита и 10% Al_2O_3 при 950°С и 4,5 В.
Sn	Оловянный камень – SnO_2	$SnO_2+2C=2CO+Sn$
Pb	Свинцовый блеск - PbS	$PbS+3O_2=2PbO+2SO_2$ $PbO+C=Pb+CO$
Bi	Висмутовая охра - Bi_2O_3 Висмутовый блеск – Bi_2S_3	$Bi_2O_3+3C=2Bi+3CO$ $2Bi_2S_3+9O_2=2Bi_2O_3+6SO_2$

Физические и химические свойства

Металл	Физические свойства металла	Хим. активность при стандартных условиях
Al	Серебристо-белый легкий, вытягивается в проволоку, прокатывается в фольгу.	Инертен, т.к. покрыт тонкой защитной пленкой оксида.
Sn	Серебристо-белый мягкий, прокатывается в фольгу (станиоль). Модификации олова: белое(при t>13°C), серое(<13,2°C)	Не окисляется на воздухе, не реагирует с водой и медленно с разбавл. кислотами
Pb	Голубовато-белый тяжелый, очень мягкий, режется ножом.	На воздухе покрыт тонким защитным слоем оксида.
Bi	Блестящий красновато-белый хрупкий, ρ=9,8 г/см^2.	Не окисляется O_2 воздуха и кислотами-неокислителями.

Химические свойства

Me	с O_2(прокаливание), с H_2O	кислотами	щелочами
Al	**$4Al+3O_2=2Al_2O_3$** **2Al (без пленки) $+6H_2O=2Al(OH)_3+3H_2$**	**$2Al+6HCl=2AlCl_3+H_2$** **Пассивация в HNO_3**	**$2Al+2NaOH+6H_2O=2Na[Al(OH)_4]+3H_2$**
Sn	**$Sn+O_2=SnO_2$** **при ($t^o>t^o_{пл}$)** **-**	**$Sn+2HCl_к=SnCl_2+H_2$** **$Sn+4H_2SO_{4(к)}=Sn(SO_4)_2+2SO_2+4H_2O$** **$Sn+4HNO_{3к}=4NO_2+H_2O+H_2SnO_3\downarrow$(β-оловяная к-та)**	**$Sn+2NaOH_{кр}=^t H_2+Na_2SnO_2$(станнит натрия)** **$Na_2SnO_2+2H_2O=Na_2[Sn(OH)_4]$**
Pb	**$2Pb+O_2=^t 2PbO$** **$2Pb+O_2+2H_2O=2Pb(OH)_2$**	**$Pb+2CH_3COOH=Pb(CH3COOH)_2+H_2\uparrow$,** **$Pb+4HNO_{3к}=2NO_2+Pb(NO_3)_2+2H_2O$**	**$Pb+4KOH+2H_2O=H_2+K_4[Pb(OH)_6]$** **(гидроксоплюмбит)**
Bi	**$4Bi+3O_2=2Bi_2O_3$**	**Только с кислотами-окислителями:** **$Bi+4HNO_{3р}=Bi(NO_3)_3+NO+2H_2O$** **$2Bi+6H_2SO_{4к}=^tBi_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$**	**-**

Применение алюминия

- Производство на основе Al легких, прочных, коррозионностойких сплавов, применяемых в авио-, авто-, судо-, ракетостроении:
- Дуралюмины (содержат добавки Cu и Mg)
- Силумины (добавка – Si)
- Магналий (9,5-11,5% Mg)
- Из чистого Al изготовляют хим.аппаратуру, провода, конденсаторы. Используют для алитирования и получения металлов методом алюмотермии.

Применение олова, свинца, висмута

Sn	Получение сплавов: *бронзы* (с Cu); *оловянные баббиты* (с Sb, Cu) - подшипниковые сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами; *припои* (с Pb) – для пайки.
Pb	Оболочки кабелей, пластины аккумуляторов, кожухи башен и змеевики холодильников на сернокислотных заводах; боеприпасы, защита от радиации. Входит в состав сплавов.
Bi	Теплоноситель в ядерных реакторах; легкоплавкий сплав с Pb, Sn, Cd, применяемый в автоматических огнетушителях и в качестве припоя (сплавляет металл со стеклом).

Соединения алюминия

- <u>Гидрид алюминия</u>: **AlH_3**
- Полимер $(AlH_3)_n$, твердое вещество.
- Получение: $AlCl_3+3LiH=AlH_3+3LiCl$

  $AlCl_3+4LiH=Li[AlH_4]+3LiCl$

  тетрагидроалюминат лития
- $Li[AlH_4]$ – сильный восстановитель:

  $Li[AlH_4]+4H_2O=LiOH+Al(OH)_3+4H_2$

- Оксид алюминия: **Al_2O_3**- очень твердое, тугоплавкое, химически стойкое амфотерное соединение разрушается при длительном нагревании с кислотой или щелочью:

  $Al_2O_3+6HCl=2AlCl_3+3H_2O$

  $Al_2O_3+2NaOH=2NaAlO_2+H_2O$ (сплавление)

  $Al_2O_3+2NaOH+7H_2O=2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ (р-р)
- В кристаллическом виде – корунд. Мелкозернистый с примесями – наждак. Окрашенный корунд – рубины, сапфиры. Искусственные рубины – квантовые генераторы лазеров.
- Гидроксид алюминия: **$Al(OH)_3$** –студенистый нерастворимый амфотерный осадок.

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Al(OH)_3(H_2O)_3] \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Al(OH)_6]^{3-}$$

Соли

$AlCl_3$	Получение: $2Al+3Cl_2=2AlCl_3$.	Используется как катализатор в органическом синтезе.
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$Al_2O_3+3H_2SO_{4(горячая)}= 3H_2O + Al_2(SO_4)_3$ Полный гидролиз солей слабых кислот: $Al_2(SO_4)_3+3Na_2CO_3+3H_2O= 2Al(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow+3Na_2SO_4$	Очистка воды, производство отдельных сортов бумаги
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Гидролиз с образованием мелкодисперсного $Al(OH)_3$	Дубление кож, окраска х/б тканей.

Соединения олова

(-4): **SnH_4** –гидрид олова – бесцветный, очень ядовитый газ разлагается при комнатной t на Sn и H_2.

(+2): **SnO** – оксид олова(II). **$Sn(OH)_2$** – гидроксид олова(II) – амфотерные соединения:

$$[Sn(H_2O)_4]^{2+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Sn(OH)_2(H_2O)_2] \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Sn(OH)_4]^{2-}$$

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ – хлорид олова (II) – восстановитель:

$2FeCl_3+SnCl_2=2FeCl_2+SnCl_4$

(+4): **SnO_2** –оксид олова (IV). Встречается в природе, получается при сжигании олова на воздухе: $Sn+O_2=SnO_2$

Применяется для приготовления белых глазурей и эмалей.

H_2SnO_3- оловянные кислоты:

α - оловянная кислота получается:

$SnCl_4+4NH_4OH=H_2SnO_3\downarrow+4NH_4Cl+H_2O$

Растворяется в щелочах и кислотах:

$H_2SnO_3\downarrow+2NaOH+H_2O=Na_2[Sn(OH)_6]$

$H_2SnO_3\downarrow+4HCl\leftrightarrow SnCl_4+3H_2O$.

При хранении в растворе превращается в β-оловянную кислоту, которая не растворяется ни в кислотах ни в щелочах. Получается при действии HNO_3 на олово.

SnS_2 –сульфид олова (IV) – «сусальное золото».

Соединения свинца

- (+2): **PbO** – оксид свинца(II) - желтый порошок, применяется в аккумуляторах, в производстве стекла.
- **$Pb(OH)_2$** –гидроксид свинца(II) обладает амфотерными свойствами, образует два ряда солей:

  $Na_4[Pb(OH)_4]$, Na_2PbO_2 и
  $PbCl_2$, $PbSO_4$, PbS, $Pb(CH_3COO)_2$,
  которым не характерны восстановительные свойства.
- (+4): **PbO_2-** оксид свинца(IV), амфотерный с преобладанием кислотных свойств, сильный окислитель. При сплавлении образует плюмбаты: $CaPbO_3$.

Соединения висмута

- (-3) **BiH_3** – висмутин разлагается при комнатной температуре.
- (+3) **Bi_2O_3** – имеет основной характер.
  $Bi(OH)_3$ – очень слабое основание, его соли сильно гидролизуются:
  $Bi(NO_3)_3+H_2O=BiONO_3+2HNO_3$
  (нитрат висмутила)
- (+5) **$KBiO_3$** – висмутат калия, соль не выделенной в свободном виде висмутовой кислоты, очень сильный окислитель.