

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

Кафедра химии

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МЕДЬ, ЦИНК И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания
к выполнению
лабораторных работ по дисциплине «Химия d-элементов»
для студентов направления подготовки 18.03.02 и по дисциплине
«Общая и неорганическая химия» направления подготовки 18.03.01

Санкт-Петербург
2016

Рассмотрены и рекомендованы к изданию
институтом химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности
Санкт-Петербургского
государственного лесотехнического университета
2016 года.

С о с т а в и т е л и:
доктор химических наук, профессор **Е. В. Школьников**,
кандидат химических наук, доцент **Д.Л. Байдаков**

Отв. редактор
доктор химических наук, профессор **Е. В. Школьников**

Р е ц е н з е н т
кафедра химии СПб ГЛТУ

Медь, цинк и их соединения : методические указания к выполнению
лабораторных работ по дисциплине «Химия d–элементов»
для студентов направления подготовки 18.03.02 и по дисциплине «Общая и
неорганическая химия» направления подготовки 18.03.01
/ сост.: Е.В.Школьников, Д.Л.Байдаков. – СПб.: СПбГЛТУ, 2016. – 24 с.

Методические указания составлены с целью оказания помощи студентам при выполнении контрольных заданий и лабораторных работ по химии меди, цинка и их соединений.

Темплан 2016 г. Изд. №

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Общая характеристика *d*-элементов . Особенности меди и цинка

К *d*-семейству относят элементы, в электронных конфигурациях которых заполняется *d*-подуровень. На внешнем электронном *ns*-слое находится по два электрона ($4s$ -, $5s$ -, $6s$ -), а на предвнешнем – от 1 до 10. Но это положение выполняется не всегда. У элементов подгруппы меди электронные конфигурации имеют вид $(n-1)d^{10}ns^1$, а не $(n-1)d^9ns^2$. Кроме того, и некоторые другие элементы периодической системы имеют электронные конфигурации, не подчиняющиеся названному правилу. Причины появления таких структур следующие. Атомы стремятся приобрести наиболее устойчивые структуры наполовину (*Cr*, *Mo*) или полностью заполненных орбиталей (**Cu**, *Ag*, *Au*).

В общем случае устойчивость электронных конфигураций определяется суммарным действием нескольких факторов:

а) притяжением электронов к ядру;
б) экранированием одного электрона другим;
в) взаимным отталкиванием электронов;
г) обменным взаимодействием. Причем энергия обменного взаимодействия тем больше, чем больше непарных электронов в атоме. Эти виды взаимодействия определяют то, что *ns*-электроны заполняют подуровни перед $(n-1)d$ -орбиталями, Но это не значит, что *ns*-орбитали устойчивее, чем $(n-1)d$ -орбитали. На самом деле в реакциях сначала отрываются *ns*-электроны, а только после них вступают во взаимодействие $(n-1)d$ -электроны. Так, у атома **цинка** электронная конфигурация $3d^{10}4s^2$, а у иона **цинка** $Zn^{2+} - 3d^{10}4s^0$.

Химия *d*-элементов (подгруппы IB - VIII) значительно отличается от химии *s*- и *p*-элементов, что связано с большим числом степеней окисления *d*-элементов и образованием ими разнообразных комплексов. Кроме того, *d*-элементы в отличие от *s*- и *p*-элементов имеют много общих черт. Отметим некоторые *общие закономерности*, характеризующие свойства *d*-элементов.

1) Все *d*-элементы в свободном состоянии являются **металлами**. Как правило, они отличаются высокой твердостью, механической прочностью, высокими температурами плавления и кипения, большой энтальпией сублимации, значительной тепло- и электропроводностью, способностью к образованию различных сплавов.

2) Для каждой декады *d*-элементов устойчивы электронные конфигурации d^0 (*Sc*, *V*, *Cr*), d^5 (*Mn*) и d^{10} (**Zn**, *Cd*, *Hg*). Повышенная стабильность незаполненных, наполовину заполненных и полностью

заполненных d -оболочек у атомов d -элементов проявляется, например, в устойчивости состояний Ti^{+4} (d^0), Fe^{+3} (d^5) и Zn^{+2} (d^{10}) и в нестабильности состояний Cr^{+2} и Mn^{+3} , имеющих конфигурацию d^4 .

3) **При образовании химических связей в качестве валентных электронов у атомов d -элементов выступают s -электроны внешнего энергетического уровня и часть или все d -электроны предпоследнего уровня**, причем d -электроны участвуют в образовании химических связей лишь после того, как будут связаны внешние s -электроны. *Исключениями являются подгруппа цинка, в атомах элементов которой нет валентных d - электронов, а также палладий Pd ($4d^{10}5s^0$), в атоме которого в невозбужденном состоянии нет внешних s -электронов.* Этим объясняется особенность d -элементов: большой набор их валентных состояний и, как правило, *широкие пределы изменения окислительно-восстановительных (кроме Zn и Cd) и кислотно-основных свойств.* По многообразию валентных состояний d - элементы отличаются от всех других, в том числе и от f -элементов.

4) Для d -элементов *характерно не только вертикальное, но еще в большей степени горизонтальное химическое сходство* (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Так, Fe, Co и Ni более сходны, чем Fe, Ru и Os, причем не только по характерным значениям степени окисления, но и по свойствам однотипных соединений, в частности значениям стандартных энтальпий образования, например:

$ЭCl_2(к)$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$RuCl_2$	$OsCl_2$
$-ΔH_f^\circ, кДж/моль$	400	310	304	230	191

Однако **цинк более похож на кадмий, чем на медь**, что видно из следующих данных:

$ЭCl_2(к)$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$CuCl_2$
$-ΔH_f^\circ, кДж/моль$	415	391	215

5) **Восстановительная активность d -элементов в одной и той же степени окисления в пределах каждой декады снижается**: так, если Ti^{+2} - энергичный восстановитель, то **Zn^{+2} восстановителем не является**.

6) **Большинство соединений d -элементов окрашено**. Возникновение окраски объясняется расщеплением энергетических уровней ионов d -элементов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) d -электронов с низшего энергетического уровня на высший. *Несколько отличаются все элементы подгруппы ПБ (подгруппа цинка) от остальных d -элементов.* Это обусловлено тем, что их атомы в невозбужденном состоянии имеют заполненные d -орбитали. По свойствам они приближаются к элементам главных подгрупп -они более

энергичные восстановители, чем соседние *d*-элементы, сравнительно легкоплавки и летучи, их ионы в водных растворах не окрашены и т. д.

7) Наличием незавершенных конфигураций *d*-орбиталей атомов переходных металлов обусловлены *особенности магнитных свойств* их соединений.

8) Для *d*-элементов характерны *нестехиометрические соединения*, не отвечающие целочисленным формальным валентным состояниям атомов.

9) Различные соединения *d*-элементов часто обладают ярко выраженной *кластерной структурой*.

10) *d*-элементы образуют многочисленные и *разнообразные комплексные соединения*, включая комплексы с акцепторными лигандами (карбонилы, цианиды, нитрозилы и др.) и π -комплексы (сэндвичевые соединения типа ферроцена, дибензолхрома и т. д.). В таких комплексах степень окисления *d*-элемента часто оказывается равной нулю или даже принимает отрицательные значения.

11) Особой природой обладают соединения *d*-элементов с водородом, которые являются в большинстве случаев *фазами внедрения*.

12) В атомах *d*-элементов энергии свободных *np*-орбиталей близки к энергиям занятых электронами валентных *ns*- и $(n-1)d$ -орбиталей. Поэтому связи с лигандами образуются с участием атомных орбиталей всех типов. Это обуславливает *особую природу химических связей* в соединениях переходных металлов. Их называют *координационными связями*. Для них специфичны ярко выраженная делокализация и многоцентровый характер молекулярных орбиталей. Те же самые эффекты лежат в основе еще двух важных свойств. *Во-первых, главная особенность* почти любого *d*-элемента – *переменная степень окисления* (условный электрический заряд) его атомов. Так, марганец образует соединения, в которых его степень окисления принимает значения от 0 до +7. Причем в химии переходных металлов обычно не выполняется правило четности. Например, среди многих оксидов марганца, элемента VII (нечетной) группы, выделяются своей устойчивостью оксиды Mn (II) и Mn (IV) (MnO и MnO₂). *Во-вторых*, атомы *d*-элементов часто имеют *высокие координационные числа* (NbF₇²⁻, WF₈²⁻, TaF₈³⁻) и проявляют высокую степень окисления, включая состояния +6, +7, +8 и даже +9 (ReF₆, ReF₇, RuO₄, OsO₄, OsF₉⁻).

13) Различия в свойствах *d*-элементов и *p*-элементов одной и той же группы периодической системы проявляются тем сильнее, чем ниже

степень окисления элемента. **В высших степенях окисления свойства *d*-элементов и *p*-элементов сходны.** Классическим примером являются свойства элементов VII группы – хлора и марганца. Их соединения в высших степенях окисления близки по свойствам. Высшие оксиды Cl_2O_7 , Mn_2O_7 – жидкости, разлагаются со взрывом при нагревании или от удара. Им соответствуют одноосновные сильные кислоты HMnO_4 и HClO_4 , которые являются сильными окислителями. Но низшие оксиды марганца и хлора практически не похожи друг на друга: Cl_2O газообразное вещество, которому соответствует хлорноватистая кислота HClO ; MnO – твердый основной оксид, его гидрат $\text{Mn}(\text{OH})_2$ является восстановителем.

14) *d*-элементы делятся на три ряда, или декады: первая декада – *3d*-элементы, вторая и третья – *4d*- и *5d*-элементы. Как и в химии *p*-элементов, металлы первой декады (*3d*-) отличаются от элементов других декад *d*-элементов. **Для *d*-элементов в большей мере, чем для непереходных *p*-элементов, характерно горизонтальное сходство**, которое в пределах декады проявляется очень четко. Сходство между элементами в одном ряду иногда больше, чем между соседями по подгруппе. Так, железо, кобальт и никель больше сходны между собой по свойствам, чем железо, рутений и осмий. **По декадам свойства *d*-элементов изменяются достаточно закономерно. *3d*-элементы обладают большим сходством стехиометрии образуемых ими соединений.** Сходны и стехиометрические особенности соединений *3d*-элементов. Чаще их атомы обладают тетраэдрической (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ или октаэдрической (MnO , CrCl_2 , FeCl_2 , $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) координацией, иногда *3d*-элементы образуют плоскоквadratные комплексы $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{CrCl}_4]^{2-}$. Другие типы координации для них мало характерны

15) В отличие от *p*-элементов **в подгруппах *d*-элементов сверху вниз увеличивается устойчивость высших степеней окисления.** Электроны $(n-1)d$ -слоя все больше экранируются от ядра внутренними электронными слоями, их связь с ядром ослабевает, *d*-электроны становятся более подвижными. По подгруппам *d*-элементов сверху вниз несколько растут первые и вторые потенциалы ионизации. Но после отрыва *s*-электронов потенциалы ионизации сверху вниз уменьшаются. Вследствие этого для второго и третьего рядов *d*-элементов высшие степени окисления становятся более устойчивыми. **Для *3d*-элементов по ряду степени окисления растут до марганца, то есть у элементов от Sc до Mn высшие степени окисления равны номеру группы.** После марганца элементы не проявляют характеристичные валентности вследствие заполнения *3d*-орбиталей спаренными электронами.

Таблица 1
Зависимость кислотно-основных свойств
гидроксидов 3d-элементов от степени окисления

Основные гидроксиды	Амфотерные гидроксиды	Кислотные гидроксиды
Sc (III) Ti (III), Ti (II) Cr (II) Mn (II) Mn (III) Fe (II) Co (II)	Ti (IV) свойства выражены слабо V (III) преобладают основные свойства Cr (III) преобладают основные свойства Mn (IV) основные свойства слабо выражены Fe (III) преобладают основные свойства Cu (II) преобладают основные свойства Au (III) преобладают кислотные свойства Zn (II) преобладают основные свойства	V (V) Cr (VI) Mn (VII) Fe (VI) в свободном виде не получен

В высших степенях окисления в соединениях *d*-элементов связи ковалентные. Элементы по своим свойствам похожи на *p*-элементы главных подгрупп, оксиды их проявляют **кислотные свойства**(табл.1) В средних степенях окисления связи преимущественно ковалентные. **Соединения имеют амфотерный характер**, проявляют окислительно-восстановительную двойственность. В низших степенях окисления характер связи преимущественно ионный. Гидроксиды и оксиды проявляют преимущественно **основной характер**.

Для соединений *d*-элементов в низших степенях окисления характерны восстановительные свойства. Таким образом, по мере повышения степени окисления повышается кислотный характер оксидов и окислительная способность соединений:←

кислотный характер, окислительная способность →



← *основные свойства, восстановительная способность*

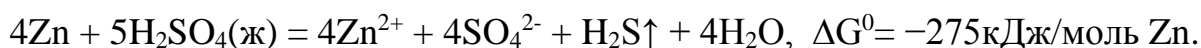
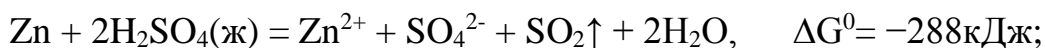
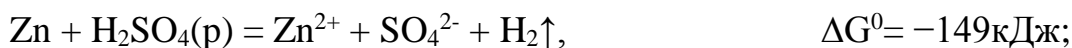
Устойчивость оксидов закономерно изменяется по периодам и группам периодической системы. Так, стандартные энтальпии образования оксидов 3d-элементов (табл. 2) уменьшаются от титана к меди и несколько *возрастают от меди к цинку*. Оксиды с большими отрицательными ΔH_f^0 более устойчивы, труднее восстанавливаются. Оксиды же с небольшими значениями ΔH_f^0 , легко восстанавливаются.

Т а б л и ц а 2
Стандартные энтальпии образования оксидов 3d-элементов

Оксид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль
Sc ₂ O ₃	1908,3	MnO	380,2
TiO	524,2	FeO	264,2
Ti ₂ O ₃	1516,5	CoO	238,7
VO	426,4	NiO	239,5
V ₂ O ₅	1254,0	CuO	156,8
Cr ₂ O ₃	1122,3	ZnO	348,6

2. Сравнительная характеристика химических свойств меди и цинка

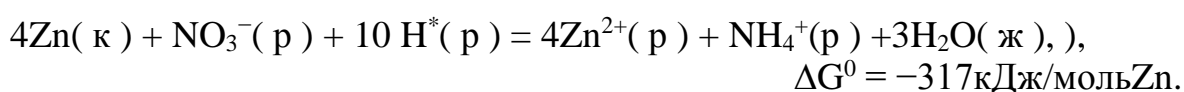
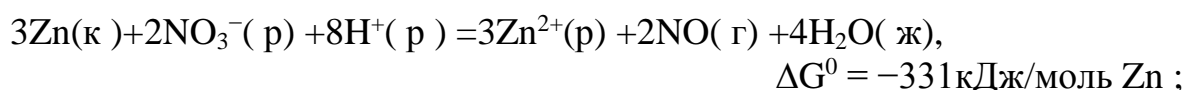
Цинк как металл средней активности ($E^0 = -0.76$ В) образует с H₂SO₄(разб.) соль сульфата цинка и водород, с H₂SO₄(конц.) на холоду – соль, SO₂ и H₂O, а при нагревании – S, H₂S, соль и воду, например:



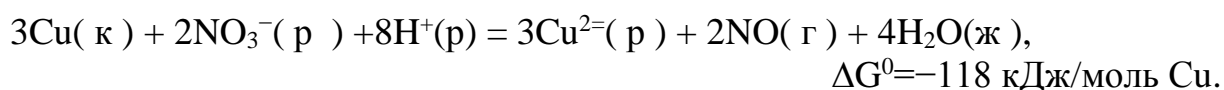
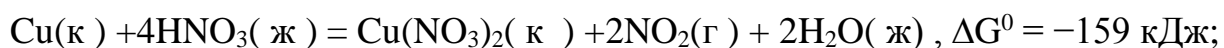
Малоактивный металл медь ($E^0 = +0.34$ В) с H₂SO₄ (разб.) не реагирует ($\Delta G^0 > 0$), а с H₂SO₄ (конц.) взаимодействует, особенно при нагревании:



С концентрированной азотной кислотой цинк реагирует энергично с образованием бурого газа NO_2 , с разбавленной (менее 50 мас.%) кислотой – с образованием бесцветного газа NO , а с очень разбавленной (менее 5 мас.%) HNO_3 – с образованием соли NH_4NO_3 , а при нагревании газа NH_3 . Термодинамические расчеты показывают, что стандартное изменение энергии Гиббса на 1 моль Zn при понижении концентрации HNO_3 становится менее отрицательным, т.е. движущая сила реакции уменьшается:



Медь по сравнению с цинком менее энергично реагирует с концентрированной азотной кислотой с образованием NO_2 , а с разбавленной кислотой HNO_3 – медленно с образованием NO :



Т а б л и ц а 3

Сравнительная характеристика химических свойств меди и цинка

1. Взаимодействуют с неметаллами (кроме азота и водорода)	$2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$ $\text{Cu} + \text{S} = \text{CuS}$	$2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$ $\text{Zn} + \text{S} = \text{ZnS}$
2. Взаимодействие с водой	Медь не взаимодействует	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$ при нагревании
3. С кислотами	$\text{Cu} + \text{HCl}$ не взаимодействует $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (восстановитель)	$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (восстановитель)
4. С щелочами	Не взаимодействует	$\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

5. С солями менее активных металлов	$\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (восстановитель)	$\text{Zn} + 2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (восстановитель)
Оксиды и гидроксиды		
Cu^{+1} восстановитель и окислитель Cu_2O - красно-оранжевого цвета CuOH - желтый CuCl – белый	Cu^{+2} только окислитель CuO - черного цвета $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - голубой гидроксид CuCl_2 - голубой	
Получение гидроксидов	$\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ Выпадает голубой осадок	$\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ Выпадает белый осадок
Взаимодействие с кислотами	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Осадок растворяется	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Осадок растворяется
Взаимодействие с щелочами	Осадок не растворяется	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}(l) = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Осадок растворяется

3. ПОДГРУППА МЕДИ

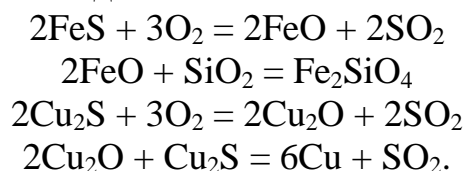
3.1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для меди характерна степень окисления +1 (Cu_2O , CuCl , CuI , Cu_2S) и +2 (CuO , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuS , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$); для серебра +1 (Ag_2O , AgNO_3 , $\text{Ag}\Gamma$, $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); для золота +3 (AuCl_3 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$).

3.2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет **Cu** $4,7 \cdot 10^{-3} \%$, **Ag** $7 \cdot 10^{-6} \%$, **Au** $5 \cdot 10^{-8} \%$. Медь в основном находится в земной коре в виде сульфидных руд. Главные минералы, содержащие медь: халькопирит CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Встречается самородная медь. Наиболее крупные медные самородки имеют массу в сотни килограммов. Самородное серебро встречается редко. Золото встречается преимущественно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц.

3.3. Получение. Медь используется с древнейших времен, и богатые месторождения ее в основном выработаны, поэтому часто приходится извлекать **Cu** из очень бедных руд (0,2–1% **Cu**). Основными примесями медных руд являются кварц SiO_2 и силикаты, а также соединения железа

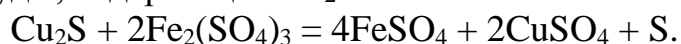
Необходимость отделения большого количества примесей осложняет производство меди.

Применяется несколько вариантов пирометаллургического производства меди. Эти методы основаны на том, что оставшиеся после обогащения FeS_2 и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди Cu_2S и CuS . В распространенном методе концентрат руды с добавкой флюса SiO_2 подвергают окислительной плавке в печи при нагревании факелом горящего газа или при сжигании угольной пыли. При этом происходят следующие процессы: окисление значительной части связанной с железом серы до диоксида серы, переход Fe^{+2} в шлак Fe_2SiO_4 , разложение FeS_2 на FeS и серу, которая окисляется до SO_2 . Неокисленными остаются Cu_2S и некоторое количество FeS . В результате в печи образуются два жидких слоя: сверху более легкий шлак, а внизу – расплав, состоящий из FeS и Cu_2S (штейн). Шлак сливают, а жидкий штейн переливают в конвертер, в который добавляют флюс и вдувают воздух. В конвертере сульфид железа превращается в оксид, который переходит в шлак и образуется расплавленная медь:



Шлак сливают, затем выливают медь. Ее подвергают огневому рафинированию – окислительной плавке в присутствии флюсов. При этом содержащиеся в меди примеси частично переходят в шлак. В результате получают медь, содержащую 99,3-99,6% Cu . Ее очищают электролизом (аноды – пластины из меди, подвергаемой очистке, катоды – тонкие листы чистой меди; электролит – раствор CuSO_4 с добавкой кислоты H_2SO_4). На катоде выделяется чистая медь (99,95-99,99% Cu), а содержащиеся в исходной меди примеси частично переходят в раствор, частично выпадают в виде шлама на дно ванны. Шлам содержит Ag , Au , платиновые металлы, Se , Te , As . Стоимость получаемых из шлама благородных металлов вполне окупает затраты на проведение электролиза.

При получении меди из бедных руд гидрометаллургическими методами руду обрабатывают растворами, реагирующими с соединениями меди с образованием $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$, в частности, раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обрабатывают руды, содержащие Cu_2S :



Если руда содержит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или оксиды меди, ее обрабатывают разбавленной H_2SO_4 . Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролитическим методом.

3.4. Свойства. Медь, серебро и золото - мягкие блестящие металлы; медь имеет красноватую окраску, золото - желтую. Эти металлы могут быть получены в виде тончайшей проволоки или фольги, обладают высокой электро- и теплопроводностью.

Строение внешних электронных оболочек атомов: **Cu** $3d^{10}4s^1$, **Ag** $4d^{10}5s^1$, **Au** $4f^{14}5d^{10}6s^1$. В атомах элементов **Cu**, **Ag**, **Au** происходит *провал s*-электрона, приводящий к полному заполнению электронами *d*-орбиталей. Благодаря наличию одного *s*-электрона во внешнем слое для этих элементов характерна степень окисления +1. В образовании химических связей могут принимать участие также электроны с *d*-оболочки, поэтому медь проявляет устойчивую степень окисления +2.

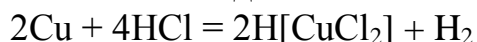
Химическая активность металлов **Cu**, **Ag**, **Au** сравнительно невелика. *С кислородом реагирует только медь.* При комнатной температуре медь практически не взаимодействует со фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида. *При нагревании Cu реагирует с серой и хлором, образуя сульфид Cu_2S и хлорид $CuCl_2$.*

Т а б л и ц а 4

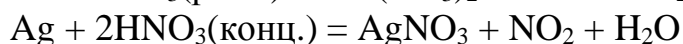
Некоторые свойства меди, серебра и золота

Металл	Т. пл., °С	ρ , г / см ³	Ст. электродный потенциал E^0 , В
Cu	1085	8.49	+0.34 (Cu²⁺/Cu)
Ag	962	10.50	+0.799(Ag ⁺ /Ag)
Au	1046	19.32	+1.498(Au ³⁺ /Au)

Металлы **Cu**, **Ag**, **Au** не вытесняют водород из растворов кислот. Исключение представляет взаимодействие меди с концентрированной HCl, так как в результате комплексообразования электродный потенциал меди значительно сдвигается в область отрицательных значений:



Медь и серебро легко окисляются азотной кислотой:



В азотной кислоте золото не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой и селеновой кислотой.

Для элементов подгруппы 1В, как и других побочных подгрупп, наблюдается стабилизация высших степеней окисления с увеличением их порядкового номера.

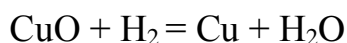
Для **Cu**, **Ag**, **Au** весьма *характерно комплексообразование*, причем связи металл-лиганд в комплексных соединениях этих металлов в значительной степени ковалентны. Доля ковалентной связи велика также в галогенидах этих металлов, поэтому они более легкоплавки и летучи, чем галогениды элементов подгруппы 1А.

Порошки меди и серебра обладают высокой каталитической активностью.

3.5. Соединения. С водородом медь непосредственно не взаимодействует. С кислородом медь образует два оксида – черный CuO и красный Cu_2O . Оксид меди(II) CuO получается при нагревании меди до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в присутствии кислорода, выше 1100°C CuO разлагается на Cu_2O и O_2 , поэтому при высокотемпературном окислении меди образуется Cu_2O . Оксид CuO удобно получать термическим разложением основного карбоната меди:



Оксид меди (II) легко восстанавливается водородом при 300°C :



Оксид меди (I) Cu_2O получают, добавляя к раствору CuSO_4 щелочь и восстановитель – глюкозу, гидразин или гидроксилламин (при нагревании). Сначала выпадает желтый осадок высокодисперсного Cu_2O , который довольно быстро превращается в красный Cu_2O , состоящий из более крупных частиц.

Оба оксида меди Cu_2O и CuO не взаимодействуют с водой. С кислотами реагируют с образованием солей Cu^+ и Cu^{2+} . Легко растворяются в водном растворе NH_3 с образованием комплексных соединений:



Вторая реакция используется для очистки газов от примеси кислорода: газ подают в сосуд с медными стружками, залитыми раствором NH_3 ; кислород окисляет медь; образовавшийся CuO сразу растворяется и поверхность меди остается чистой, способной далее реагировать с O_2 .

При сплавлении CuO с щелочами образуются темно-синие купраты (II) $\text{M}^{2+}\text{CuO}_2$. При действии щелочей на растворы солей Cu(II) осаждается *синий гидроксид* $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это слабое основание, обладающее *заметными амфотерными свойствами*: оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов (II) $\text{M}^{2+}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ и в разбавленных кислотах с образованием аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Гидроксид меди (II) легко разлагается при нагревании на CuO и H_2O . Этот процесс происходит и при кипячении раствора с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Медь образует два хлорида – белый, мало растворимый в воде CuCl и темно-коричневый (в растворе голубой), хорошо растворимый в воде CuCl_2 . Для получения хлорида меди(I) нагревают смесь CuCl_2 , концентрированной HCl и порошкообразной меди:



Малоустойчивый комплекс $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ при сильном разбавлении водой раствора диссоциирует на HCl и CuCl , последний выпадает в осадок. С хлоридами щелочных металлов CuCl образует хлорокупраты (I), например $\text{K}[\text{CuCl}_2]$ с аммиаком – бесцветные аммиакаты, в частности $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

При добавлении к раствору CuSO_4 йодида калия выделяются йод и белый осадок йодида меди(I):



Осадок CuI растворяется при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Не все соли $\text{Cu}(I)$ устойчивы в водном растворе. Комплексообразование обычно стабилизирует неустойчивую степень окисления. Хлорид меди (II) получают действием HCl на CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Безводную соль получают нагреванием кристаллогидрата в токе хлороводорода. С хлоридами щелочных металлов CuCl_2 образует хлорокупраты(II), например $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$. По структуре CuCl_2 – неорганический полимер, его пар содержит цепные молекулы. Известно много других солей $\text{Cu}(II)$. На практике часто применяется синий $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос. В кристаллической решетке этого соединения ион Cu^{2+} окружен 4 молекулами H_2O , центры которых образуют квадрат. При нагревании медный купорос обезвоживается и обесцвечивается.

Нитрат меди (II) образует кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение:



При действии на растворы, содержащие Cu^{2+} , карбонатов щелочных металлов образуется основной карбонат меди (зеленовато-голубой осадок):



Ионы S^{2-} дают с Cu^{2+} черный осадок сульфида меди (II) CuS . Черный сульфид меди (I) с приближенной формулой Cu_2S получают взаимодействием меди с серой при нагревании.

Известно много комплексов, содержащих Cu^{2+} . Так, при действии избытка водного аммиака на растворы, содержащие ионы Cu^{2+} , образуются комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Сульфаттетраамминмеди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (темно-синие кристаллы) выделяется при добавлении к раствору, содержащему CuSO_4 и NH_3 , этилового спирта, в котором данный комплекс мало растворим.

Известно несколько соединений меди (III), в частности, красный оксид Cu_2O_3 :

$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{Cu}_2\text{O}_3\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Cu_2O_3 – очень сильный окислитель. В 1986-87 гг. синтезированы керамические высокотемпературные сверхпроводники, содержащие медь в степени окисления больше +2. Эти вещества сравнительно просто получают спеканием соответствующих оксидов. Одно из соединений этого типа с приближенной формулой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ переходит в сверхпроводящее

состояние при $\sim 90\text{K}$, имеет решетку типа перовскита, в которую включены слои атомов меди.

Соединения **Cu**, **Ag**, **Au** ядовиты, особенно соединения меди.

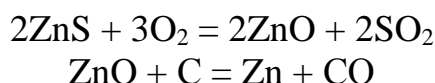
3.6. Применение. Около 50% добываемой меди идет на *изготовление проводов* (другой материал для проводов – алюминий, однако его электропроводность меньше, чем у меди, он менее прочен и плохо поддается пайке). Широко используют различные сплавы меди. Наиболее широко применяются *латуни* (сплавы, содержащие кроме меди 20-50% **Zn**, *бронзы* [сплавы меди с оловом (10—20%), бериллием, алюминием и другими металлами] и медноникелевые сплавы. *Медный купорос* CuSO_4 применяют как протраву при побелке. Ряд соединений меди используется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в органических синтезах.

4. ПОДГРУППА ЦИНКА

4.1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для *цинка* и кадмия *характерна степень окисления +2* (ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnS , CdS); ртуть во многих соединениях проявляет степень окисления +1: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hg_2Cl_2 и +2: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , HgO , HgS .

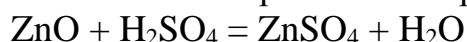
4.2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет **Zn $8,0 \cdot 10^{-3}$ %**, **Cd $8 \cdot 10^{-6}$ %**, **Hg $5 \cdot 10^{-6}$ %**. Ртуть иногда встречается в свободном состоянии. Основные минералы этих металлов: *сфалерит (цинковая обманка)* ZnS , гринокит CdS , киноварь HgS . Цинк обычно содержится в полиметаллических рудах и является спутником свинца и меди.

4.3. Получение. Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:



Цинк выделяется в виде пара, большая часть которого конденсируется в канале, примыкающем к камере восстановления. Небольшая часть пара проходит далее в расширенную часть канала, где при охлаждении пар превращается в мельчайший порошок цинка - цинковую пыль.

Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом. Руду, содержащую ZnS , обжигают и затем обрабатывают разбавленной H_2SO_4 :



Полученный раствор ZnSO_4 подвергают электролизу. Аноды изготавливают из свинца, при электролизе они не разрушаются; катоды - алюминиевые; выделяющийся на них слой металлического цинка сравнительно легко снимается. Благодаря низкой температуре кипения цинк можно очищать перегонкой.

4.4. Свойства. Цинк, кадмий, ртуть - серебристо-белые металлы с едва заметным голубоватым оттенком . Ртуть - наиболее легкоплавкий и летучий металл. Некоторые свойства Zn, Cd и Hg указаны в табл. 5.

Строение внешних электронных оболочек атомов: **Zn** $3d^{10}4s^2$, Cd $4d^{10}5s^2$, Hg $4f^{14}5d^{10}6s^2$.

Благодаря более высокому заряду ядра атомов элементов подгруппы ПВ, чем у атомов Cu, Ag и Au в предшествующих периодах, связь *d*-электронов у Zn, Cd, Hg с ядром прочнее, и *эти элементы не проявляют степени окисления выше +2* (т. е. в образовании связей участвуют только два внешних *s*-электрона).

Т а б л и ц а 5

Некоторые свойства цинка, кадмия, ртути			
Металл	Т. пл., °С	ρ , г / см ³	Ст. электродный потенциал E°, В
Zn	419.5	7.13	-0.763 (Zn²⁺/ Zn)
Cd	321	8.65	-0.403 (Cd ²⁺ / Cd)
Hg	-38.86	13.55	+0.852 (Hg ²⁺ / Hg)

Ртуть растворяет многие металлы с образованием твердых или жидких сплавов(амальгам). *Цинк и кадмий устойчивы на воздухе* благодаря покрывающей их оксидной пленке (пленка на поверхности Zn содержит также основной карбонат). Цинк, кадмий и их соединения по свойствам сходны. В соответствии с ростом радиуса иона гидроксид Cd(OH)₂ - более сильное основание, чем Zn(OH)₂.

Ртуть сильно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион Hg₂²⁺, стойкий в водном растворе. Ртуть образует два ряда соединений - соединения ртути (II), содержащие ион Hg²⁺ и соединения ртути (I), имеющие ион Hg₂²⁺. *Цинк и кадмий вытесняют водород из кислот*; ртуть растворяется только в кислотах-окислителях, причем если кислота в избытке, то образуются соли Hg²⁺, при недостатке – соли Hg₂²⁺. Соединения ртути легко восстанавливаются: при восстановлении Hg²⁺ сначала образуется Hg₂²⁺, а затем Hg⁰. В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. В отличие от большинства других солей HgCl₂ является слабым электролитом.

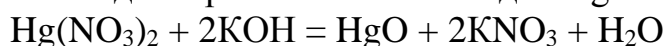
Атомы **Zn**, Cd, Hg имеют завершенную *d*-оболочку (d^{10}), и эффекты поля лигандов в их соединениях не проявляются, так как увеличение энергии электронов, занимающих высокие *d*-орбитали, компенсирует уменьшение энергии электронов на низких *f*-орбиталях.

Поэтому ионы Э²⁺ бесцветны. Для комплексов **Zn**, Cd, Hg характерно координационное число 4 и тетраэдрическое расположение лигандов. Металлическая ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем при действии

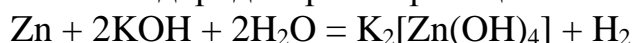
малых концентраций ртуть накапливается в организме и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Давление насыщенного пара ртути при комнатной температуре составляет ~0,1Па, поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения кадмия ядовиты почти так же, как и соединения ртути, *менее ядовиты соединения цинка*.

4.5. Соединения. С водородом Zn, Cd, Hg химически не взаимодействуют.

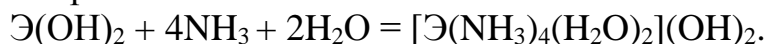
Оксиды ZnO (белый), CdO (черный), HgO (красный) образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании (цинковая пыль горит ярким зеленовато-голубым пламенем), а также при прокаливании гидроксидов Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂, карбонатов, нитратов и других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей Hg⁺² выделяется высокодисперсный желтый осадок HgO:



В аналогичных реакциях, с солями цинка и кадмия получают белые гидроксиды Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂. Zn(OH)₂ - *типичное амфотерное соединение*; при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, например Na₂[Zn(OH)₄], Ba₂[Zn(OH)₆], при сплавлении со щелочами - цинкаты M₂ZnO₂. Вследствие того, что цинк стоит в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом и его гидроксид амфотерен, он вытесняет водород из растворов щелочей:

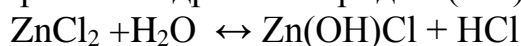


Амфотерные свойства гидроксида кадмия Cd(OH)₂ и оксида HgO выражены очень слабо. В водном аммиаке Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂ растворяются с образованием аминокомплексов:



Фториды ZnF₂, CdF₂, HgF₂ получают прямым синтезом. Галогениды цинка (кроме ZnF₂) очень хорошо растворимы в воде (при 20 °С в 100 г H₂O растворяется 204 г ZnCl₂ и 478 г ZnBr₂). Хлорид ртути (II), или сулема, HgCl₂ хорошо растворим в H₂O, хлорид ртути (I), или каломель, Hg₂Cl₂ практически нерастворим. В виде оранжевого осадка HgI₂ выделяется при введении KI в раствор соли Hg⁺², при действии избытка KI образуется прочный растворимый комплекс K₂[HgI₄].

Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов. Расплавленный ZnCl₂ легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе ZnCl₂ образуется малорастворимый гидроксохлорид Zn(OH)Cl:



При действии раствора NH₃ на галогениды ZnГ₂ образуются аммиакаты [Zn(NH₃)₄Г₂].

Сульфиды ZnS, CdS, HgS получают прямым синтезом или действием H₂S на растворы солей. Из них ZnS - *белый*, CdS в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS, при

высокотемпературном синтезе - красная. Сульфид ZnS образует тетраэдрические кристаллические формы *вюртцита* и *сфалерита*, растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли металла и H_2S . Образующийся при растворении металлического Zn в H_2SO_4 сульфат $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ часто применяют для получения других соединений цинка.

4.6. Применение. Цинк входит в состав ряда важных сплавов, в частности латуни. *Цинком покрывают изделия из железа* с целью защиты от коррозии (цинкование). *Цинк – обычный материал для анодов в химических источниках тока.* Сульфид цинка применяют в качестве люминофора и пигмента в лаках и красках.

Широко используют кадмий-никелевые аккумуляторы. Небольшая добавка Cd к меди увеличивает ее прочность, а электропроводность при этом изменяется мало. Кадмиевые покрытия металлов обеспечивают защиту от коррозии. Желтый сульфид CdS и красный селенид $CdSe$ - пигменты в лаках и красках, фоточувствительные компоненты в полупроводниковых приборах.

Благодаря уникальным свойствам ртути она является незаменимым металлом в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях. Ртуть используется при производстве щелочей и хлора (электролиз раствора $NaCl$ с ртутным катодом).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие степени окисления проявляют цинк и медь в своих соединениях?
2. Напишите возможные уравнения реакций цинка и меди с кислотами и щелочами.
3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов цинка и меди.
4. Приведите примеры катионных и анионных комплексов цинка и меди. Какое координационное число характерно для комплексных соединений цинка и меди? Сравните устойчивость комплексов меди с различными лигандами.
5. Какой характер среды имеют растворы солей цинка и меди?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1

Химические свойства меди и ее соединений

Цель работы – изучение химических свойств меди и ее соединений .

Опыт 1. Взаимодействие меди с кислотами

Поместите в четыре пробирки немного медных стружек и добавьте по 10 капель растворов кислот: в первую – 1М H_2SO_4 , во вторую – H_2SO_4 (конц.), в третью – 2М HNO_3 , в четвертую – HNO_3 (конц.).

Опыты с концентрированными кислотами проводите в вытяжном шкафу.

Опишите наблюдения. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Окислительные свойства меди(II)

Поместите в пробирку по 2-3 капли растворов CuSO_4 и KI . Отметьте образование осадка CuI и желтое окрашивание раствора свободным йодом. Для доказательства присутствия молекулярного йода прикоснитесь концом стеклянной палочки к полученному раствору, затем опустите эту палочку в другую пробирку с 5-6 каплями раствора крахмала.

Наблюдайте посинение последнего. Для определения цвета осадка CuI переведите молекулярный йод I_2 в бесцветные йодид-ионы, прибавив несколько капель раствора Na_2SO_3 до исчезновения желтой окраски. Напишите уравнения реакций, используя таблицу редокс-потенциалов.

Опыт 3. Образование аммиачного комплекса меди(II)

В пробирку с 2-3 каплями CuSO_4 прибавляйте по каплям 2М раствор аммиака до полного растворения первоначально образующегося осадка $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Отметьте окраску исходного раствора CuSO_4 и полученного аммиаката меди (II). Какими ионами определяется окраска растворов? Координационное число меди(II) в аква- и аммиачном комплексах равно 4. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Термическое разложение гидроксида меди(II)

Внесите в пробирку по 3-4 капли раствора CuSO_4 и 2М NaOH . Отметьте цвет выпавшего осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Осторожно нагрейте пробирку с осадком и отметьте изменение цвета осадка при превращении гидроксида в оксид меди(II). Напишите уравнения реакций.

Опыт 5. Получение и свойства гидроксида меди (II)

К 1-2 мл 1М раствора сульфата меди медленно прилейте 0,1М раствор гидроксида натрия до образования осадка. Осадок отделите от раствора центрифугированием, промойте дистиллированной водой и разделите на 4 пробирки. В первую пробирку налейте 1-2 мл 2М раствора соляной кислоты, во вторую - 1-2 мл 6М раствора NaOH, в третью – 5 мл 25% раствора NH₃. Четвертую пробирку нагревайте на водяной бане до изменения цвета осадка.

1. Опишите наблюдения. Отметьте цвет растворов и осадков.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида меди (II) ($K_{\text{пр}} = 2 \cdot 10^{-20}$).
4. Запишите выражение для константы устойчивости комплексного иона, полученного при растворении гидроксида меди (II) в аммиаке. Укажите координационное число меди (II).

Опыт 6. Получение нерастворимых солей меди (II)

В две пробирки налейте по 2-3 капли 0,1М раствора сульфата меди, затем в одну из них добавьте 1-2 капли 0,1М раствора Na₂CO₃, в другую – 2-3 капли 0,1М раствора Na₂S.

1. Опишите наблюдения. Отметьте цвет растворов и осадков.
2. Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Обнаружение ионов меди(II)

К раствору CuSO₄ добавляют несколько капель 2М CH₃COOH и немного раствора K₄[Fe(CN)₆]. Образуется красно-коричневый осадок Cu₂[Fe(CN)₆]. Чувствительность качественной реакции 10мкг Cu(II) при отсутствии Fe³⁺, Co²⁺ и Ni²⁺. Испытайте действие на осадок разбавленных серной и соляной кислот, а также 2М NaOH и 2М NH₃. Объясните растворение осадка Cu₂[Fe(CN)₆] ($K_{\text{пр}} = 1,3 \cdot 10^{-16}$) с образованием комплекса [Cu(NH₃)₄]²⁺ ($K_{\text{н}} = 9,3 \cdot 10^{-13}$) и превращение в гидроксид Cu(OH)₂ ($K_{\text{пр}} = 2 \cdot 10^{-20}$).

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Сделать выводы по каждому опыту и по работе в целом.

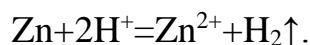
Лабораторная работа №2

Химические свойства цинка и его соединений

Цель работы – изучение химических свойств цинка, его оксида, гидроксида и солей.

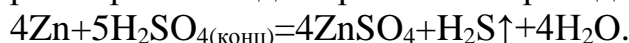
Цинк взаимодействует с кислотами и щелочами.

При взаимодействии с разбавленными соляной и серной кислотами цинк вытесняет водород:



Реакция идет достаточно быстро уже при комнатной температуре.

Концентрированную серную кислоту цинк восстанавливает до диоксида серы, а при нагревании до серы и/или сероводорода



При действии азотной кислоты на цинк образуются различные продукты ее восстановления (NO_2 , NO , NH_4NO_3) без выделения водорода..

При взаимодействии с дихроматом калия в кислой среде цинк восстанавливает хром (VI) сначала до хрома (III), окрашенного в зеленый цвет аквакомплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а затем до окрашенного в синий цвет иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ получают осаждением из растворов солей щелочью. Для гидроксида и оксида цинка характерна амфотерность. В растворах щелочи гидроксид и оксид цинка растворяются с образованием комплекса $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, а в аммиачных растворах – аммиаката $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Опыт 1. Взаимодействие цинка с кислотами

В 5 пробирок поместите по кусочку гранулированного цинка. В первую пробирку добавьте 1 мл 2М раствора HCl , во вторую -1 мл 1М раствора HNO_3 , в третью -1 мл 1М раствора H_2SO_4 . В четвертую и пятую пробирки с гранулой цинка добавьте в вытяжном шкафу по 1 мл концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 . Нагрейте пробирки, в которых реакция при комнатной температуре не протекает.

Опишите наблюдения. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций.

Опыт 2. Растворение цинка в щелочи

В пробирку поместите немного (гранулу) цинка, прилейте концентрированный (6М) раствор NaOH и осторожно нагрейте. Наблюдайте выделение газа. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. Восстановительные свойства цинка

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора дихромата калия и добавьте в вытяжном шкафу 4-5 капель концентрированной серной кислоты. Затем в пробирку внесите гранулу цинка и наблюдайте за изменением цвета раствора.

Опишите наблюдения. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протекающих реакций.

Опыт 4. Получение и кислотно-основные свойства гидроксида цинка

Получите в пробирке осадок $Zn(OH)_2$ взаимодействием $ZnCl_2$ и 2М раствора $NaOH$. Разделите осадок на две пробирки и испытайте их на растворимость в 2М растворе HCl и 6М растворе $NaOH$.

1. Опишите наблюдения.
2. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.
3. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида цинка ($K_{sp} = 2 \cdot 10^{-17}$).

Опыт 5. Растворимость оксида цинка в водных средах

С помощью шпателя внесите в пробирку ~0,1 г порошка оксида цинка и испытайте воздействие на него воды, 2М растворов $NaOH$ и HCl , а также 6М раствора $NaOH$ при нагревании.. Напишите уравнения реакций и сравните растворимость и амфотерность оксида и гидроксида цинка в водных средах ($K_{sp} ZnO = 1 \cdot 10^{-17}$).

Опыт 6. Комплексные соединения цинка

Налейте в пробирку 1-2 мл 1М раствора $ZnCl_2$. По каплям добавьте 2М раствор аммиака до выпадения осадка. Затем растворите осадок в избытке 2М раствора аммиака.

1. Опишите наблюдения.
2. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.
3. Назовите полученные комплексные соединения. Укажите координационное число цинка в комплексных соединениях.
4. Напишите выражения для константы устойчивости аммиаката цинка

Опыт 7. Обнаружение катионов цинка(II)

К 2-3 каплям раствора $ZnSO_4$ добавляют столько же раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и нагревают на водяной бане. Образуется белый осадок

$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, нерастворимый в 2М HCl, но растворимый в щелочах. Катионы Al(III) и Cr(III) не мешают реакции.

Сделать выводы по каждому опыту и по работе в целом

Задачи для самопроверки

1. Вычислите константу гидролиза и степень гидролиза цинка(II) на первой ступени в 0,5М растворе хлорида цинка при 25⁰С, используя $K_b(ZnOH^+) = 9 \cdot 10^{-7}$. Рассчитайте рН этого раствора.
2. Рассчитайте константу устойчивости тетрацианоцинкат иона, если в 1л его 0,05М раствора содержится $7,6 \cdot 10^{-5}$ моль ионов Zn^{2+} .
3. Оцените рН насыщенного раствора $Zn(OH)_2$ ($K_{PR} = 2 \cdot 10^{-17}$).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: Учебник.- СПб.: Лань,2014.-752 с. ЭБС <http://e.lanbook.com>.
2. *Павлов Н.Н.* Общая и неорганическая химия: Учебник.- СПб.: Лань,2011.-496 с. ЭБС <http://e.lanbook.com>.
3. *Школьников Е.В., Виграненко Ю.Т.* Комплексные соединения: Учебное пособие - СПб.: СПбГЛТА, 2004. - 36 с.

Дополнительная

1. *Гольбрайх З.Е.* Практикум по неорганической химии. Учебное пособие для вузов. М.: Высш.школа, 2008.-350 с
2. *Глинка Н.Л.* Общая химия: Учебное пособие. -М.: Интеграл- Пресс, 2006.- 728 с.
3. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. В 2-х томах.- СПб.:Лань, 2003. Т.1. 656 с.; Т.2. 688с..
4. *Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева.* Химические свойства неорганических веществ. — «Химия», 2000. — . 286 с.
5. *Школьников Е.В.* Расчеты растворимости солей, гидроксидов и оксидов в водных средах. Методические указания .СПб.: СПбГЛТА,2006. 28 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	3
1.Общая характеристика <i>d</i> -элементов . Особенности меди и цинка.....	3
2. Сравнительная характеристика химических свойств меди и цинка.....	8
3. Подгруппа меди.....	10
4.Подгруппа цинка.....	15
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	18
<i>Лабораторная работа № 1.</i> Химические свойства меди и ее соединений..	18
<i>Лабораторная работа № 2.</i> Химические свойства цинка и его соединений ..	20
Рекомендуемая литература.....	23

С о с т а в и т е л и

Школьников Евгений Васильевич

Байдаков Дмитрий Леонидович

МЕДЬ , ЦИНК
И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Методические указания
к выполнению

лабораторных работ по дисциплине «Химия d–элементов»
для студентов направления подготовки 18.03.02 и по дисциплине
«Общая и неорганическая химия» направления подготовки 18.03.01

Отпечатано в авторской редакции с готового оригинал-макета

Подписано в печать с оригинал-макета . . 16.

Формат

Уч.-изд. л. Печ. л. Тираж 100 экз. Заказ №

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер.,5