

# Химия элементов. Лекция 8

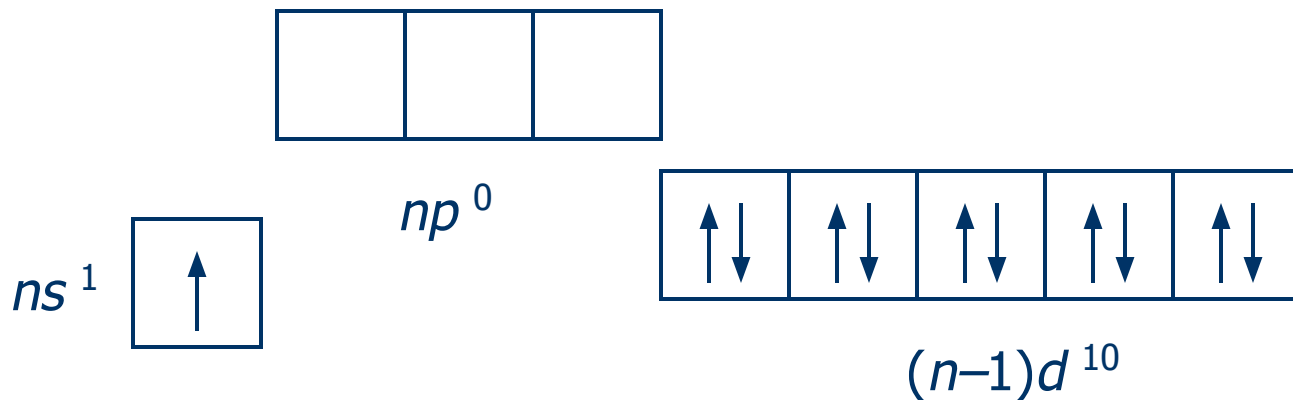
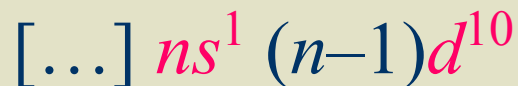
Общая характеристика элементов IB-  
группы. Медь. Серебро

# Элементы IB-группы

| Элемент | Cu   | Ag    | Au    |
|---------|------|-------|-------|
| $Z$     | 29   | 47    | 79    |
| $A_r$   | 63,6 | 107,9 | 197,0 |
| $\chi$  | 1,75 | 1,42  | 1,42  |

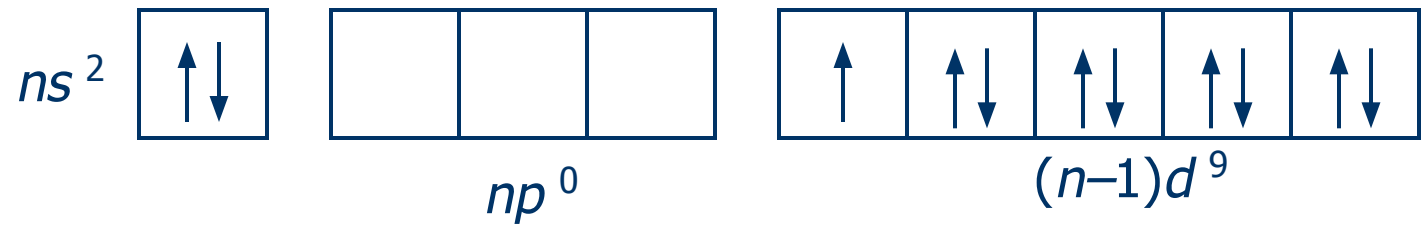
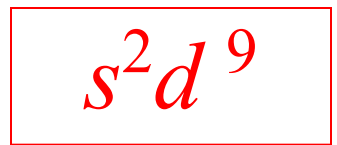
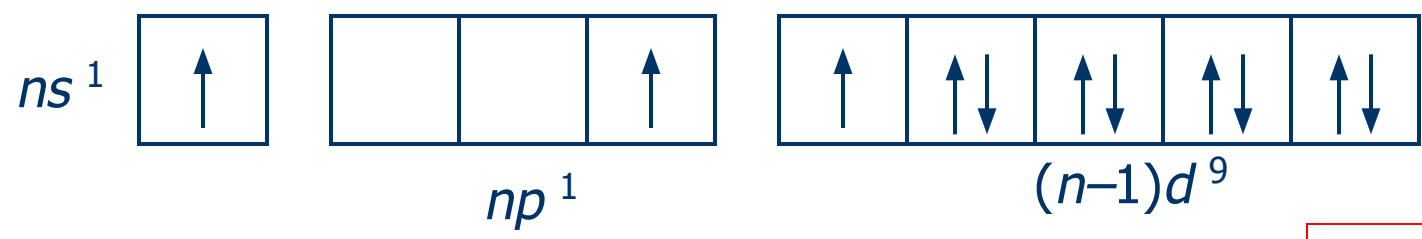
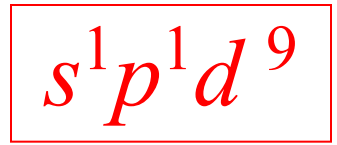
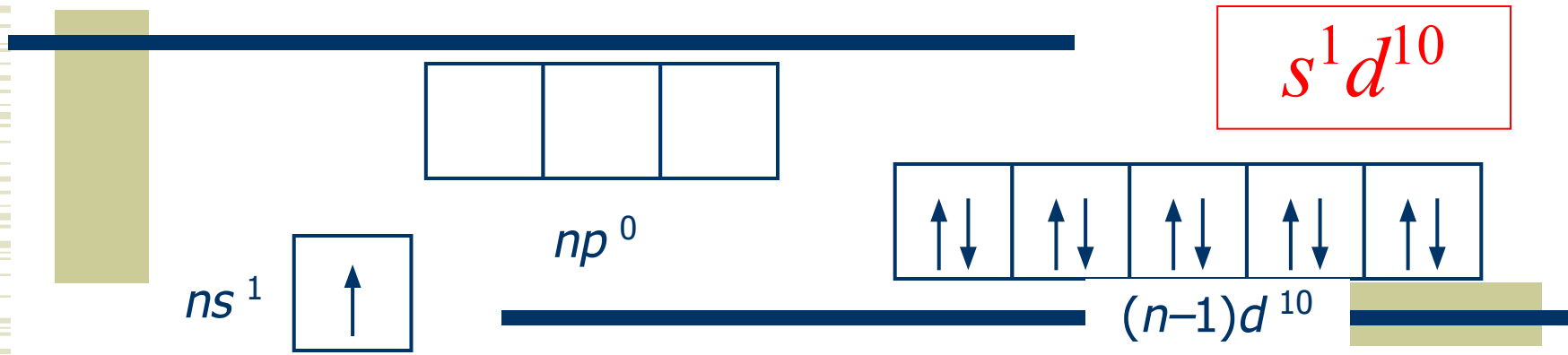
# Элементы IB-группы

Общая электронная формула:



- КЧ: **2** ( $sp$ -гибр., линейн.), **4** ( $dsp^2$ -гибр., квадрат;  $sp^3$ -гибр., тетраэдр)

- Степени окисления: 0, +I, +II, +III



# Степени окисления

|           | +I ( $d^{10}ns^0$ )                         | +II ( $d^9ns^0$ )                    | +III ( $d^8ns^0$ )                    |
|-----------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Cu</b> | $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ,<br>$\text{CuCl}$ | <b>Cu(+II)</b> уст.<br>ст. окисления | $\text{NaCuO}_2$                      |
| <b>Ag</b> | <b>Ag(I)</b> уст. ст.<br>окисления          | $\text{AgCO}_3$ ,<br>$\text{AgF}_2$  | $\text{AgF}_3$                        |
| <b>Au</b> | $\text{Au}_2\text{S}$ , $\text{AuBr}$       | –                                    | <b>Au(+III)</b> уст.<br>ст. окисления |

# Примеры устойчивых соединений

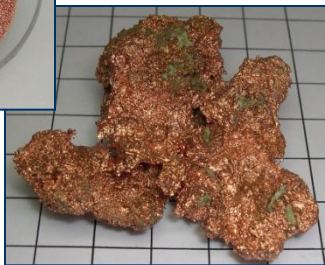
| +I                               | +II                                | +III                          |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Простые соединения               |                                    |                               |
| $\text{AgNO}_3$<br>$\text{AgCl}$ | $\text{CuSO}_4$<br>$\text{CuCl}_2$ | $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ |
| Комплексные соединения           |                                    |                               |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$   | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  | $[\text{AuCl}_4]^-$           |

# Простые вещества

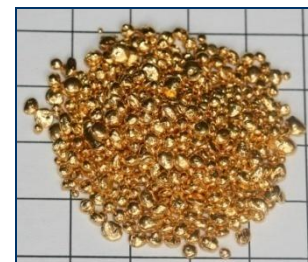
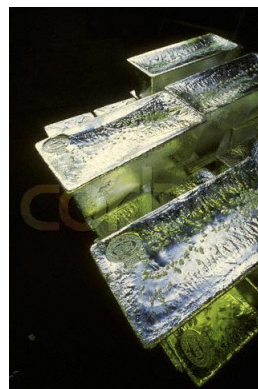
|                            | Медь   | Серебро | Золото |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| т. пл., °С                 | 1084,5 | 961,9   | 1064,4 |
| т. кип., °С                | 2540   | 2170    | 2947   |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | 8,9    | 10,5    | 19,3   |



Медь



Серебро



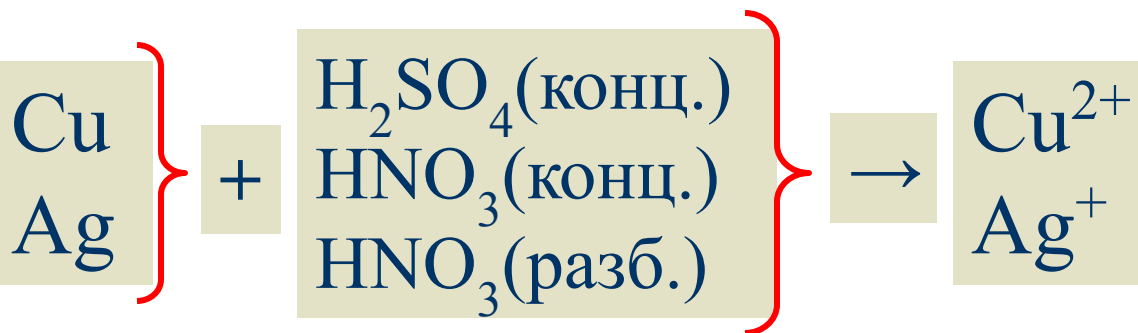
Золото



# В ЭХРН: ...H ... Cu ... Ag ... Au

|                         |                            |                         |                               |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| ◆                       | $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ | $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ | $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}$ |
| $\phi^\circ, \text{В:}$ | +0,34                      | +0,799                  | +1,00                         |

- ◆  $\text{Э}^{\text{IB}} + \text{H}_2\text{O} \neq$
- ◆  $\text{Э}^{\text{IB}} + \text{H}_3\text{O}^+ \neq$







# Химическое растворение



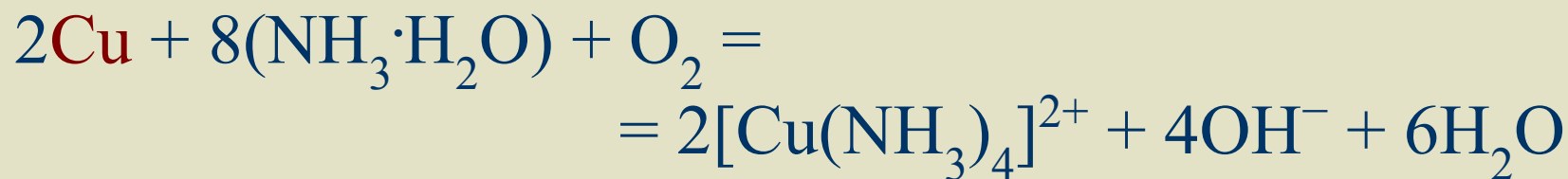
- ◆ В «царской водке» (до ст. ок. +III)



- ◆ В расплаве селеновой кислоты (до ст. ок. +III)



- ◆ В щелочной среде (до ст. ок. +I)



# Кислородные соединения

Cu

Ag, Au

+I:  $\text{Cu}_2\text{O}$  уст. красн., т.  
пл.  $1240\text{ }^\circ\text{C}$

+II:  $\text{CuO}$  черн., разл. до  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  ( $1026\text{ }^\circ\text{C}$ )

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  синий,  
амфотерн., разл. до  
 $\text{CuO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $40\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ )

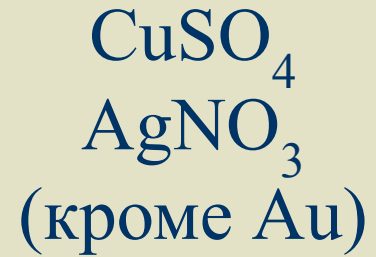
+III:  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  т-ра разл.  
 $400\text{ }^\circ\text{C}$  (до  $\text{CuO}$  и  $\text{O}_2$ )

+I:  $\text{Ag}_2\text{O}$  разл. до Ag и  $\text{O}_2$   
( $160\text{ }^\circ\text{C}$ )

+II: « $\text{Ag}_2\text{O}_2$ » ( $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ )  
диамагнитен, разл. до  
 $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ )

+III:  $\text{Au}_2\text{O}_3$  амфотерн., разл.  
до Au и  $\text{O}_2$  ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ )

$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  амфотерный  
( $K_{\text{к}} > K_{\text{о}}$ ) – «золотая  
кислота»



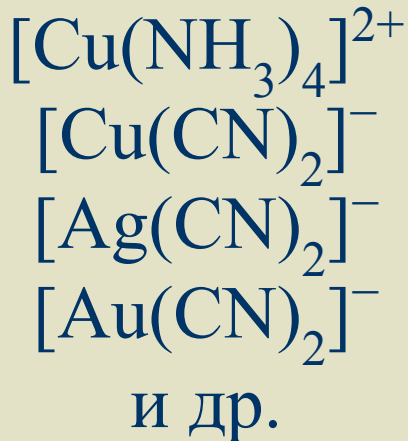
ЭИВ

HNO<sub>3</sub> (конц. и разб.)  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.)

Смесь HNO<sub>3</sub> и HCl  
 («царская водка»)



OH<sup>-</sup>,  
 окислитель, L  
 (комплексобразование)



~~C, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>~~

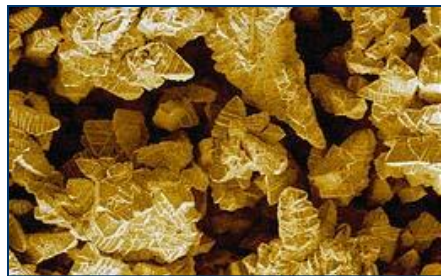
Γ<sub>2</sub>

# Распространение в природе и важнейшие минералы

- ◆ В земной коре:  
26. Cu 0,01% масс.  
69. Ag  $1 \cdot 10^{-5}$  % масс.  
75. Au  $5 \cdot 10^{-5}$  % масс.



Самородное золото



Самородное  
серебро



Самородная  
медь



# Минералы



Аргентит



Халькопирит

- ✓ халькопирит  $(\text{FeCu})\text{S}_2$
- ✓ халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$
- ✓ ковеллин  $\text{CuS}$
- ✓ куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$
- ✓ малахит  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
- ✓ аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$
- ✓ хлораргирит  $\text{AgCl}$
- ✓ калаверит  $\text{AuTe}_2$



Малахит



Куприт



Хлораргирит



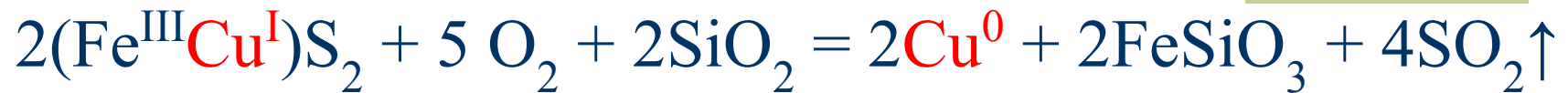
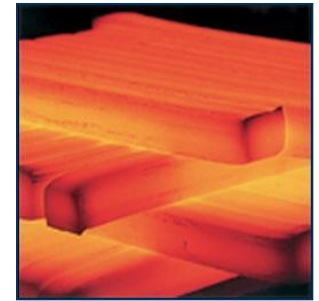
Ковеллин



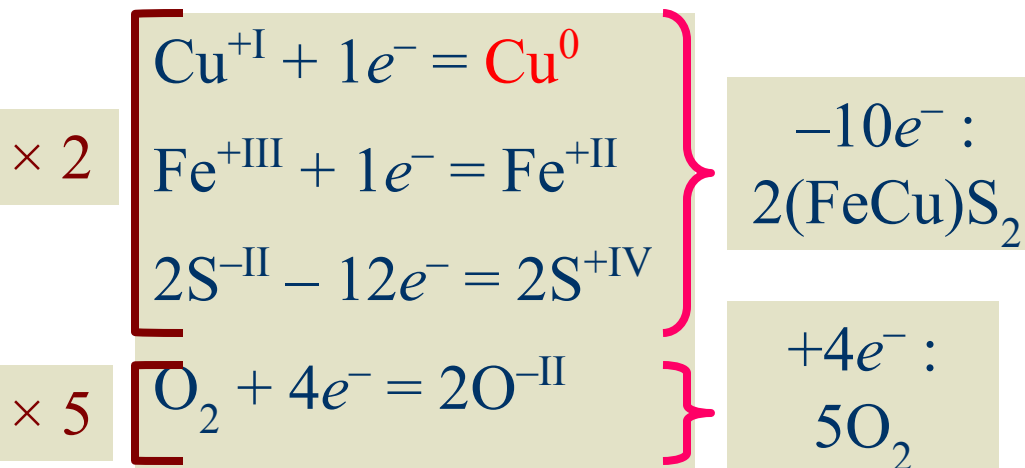
Калаверит



# Получение меди



халькопирит...обжиг/связывание  $\text{Fe}^{\text{II}}$  .....шлак..... газ



Выплавляемую «черновую» медь рафинируют электролитически.

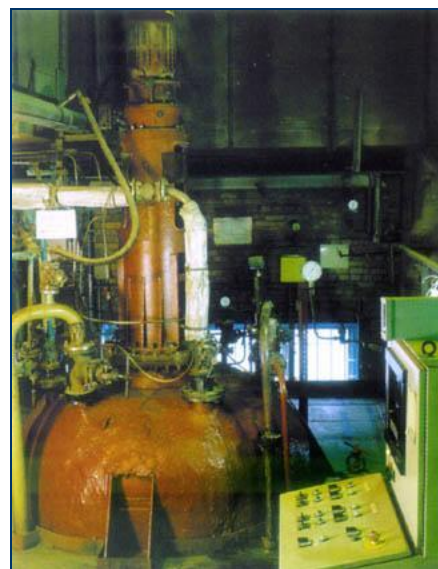
Загрузка  
печи



Пульт управления



Выплавка меди



Рафинирование меди электролизом

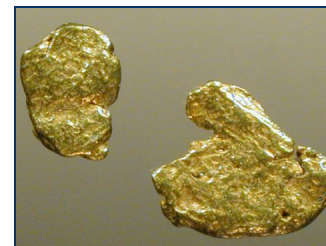
Очищенная медь







# Добыча золота





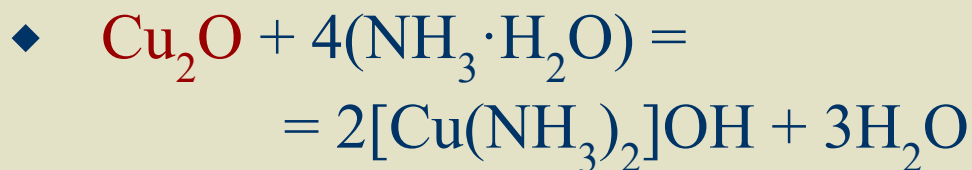
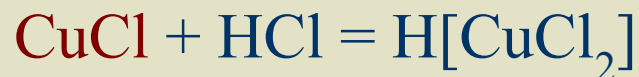
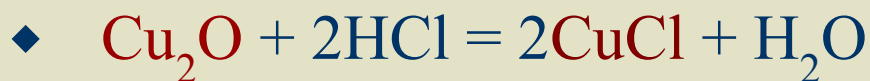
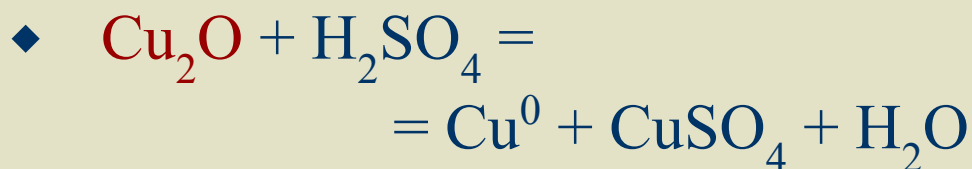
# Цианидный метод извлечения золота и серебра

- ◆  $\text{Э}^{\text{IB}}(\text{Ag, Au}) + \text{NaCN}(\text{p}) + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Э}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$   
измельч. руда.....воздух.....р-р,  $\text{pH} > 7$ ,  
выделение  $\text{HCN} \uparrow$  (гидролиз)
- ◆  $2[\text{Э}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn}(\text{тв.}, \text{пыль}) = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{Э}(\text{т})$
- ◆  $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$  (удаление избытка Zn)

ЗОЛОТО

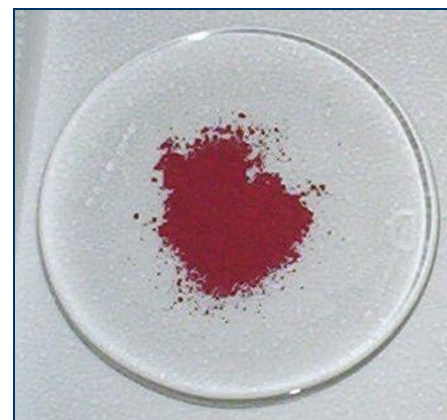


# Особенности химии меди

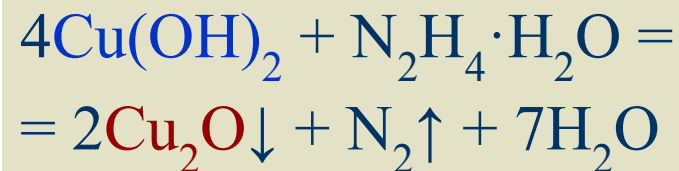


КЧ(Cu<sup>I</sup>) = 2, *sp*-гипр.

Оксид меди(I)



Получение:



# Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$

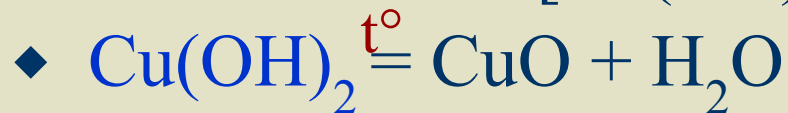
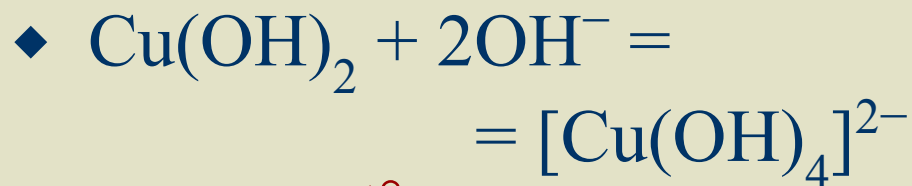
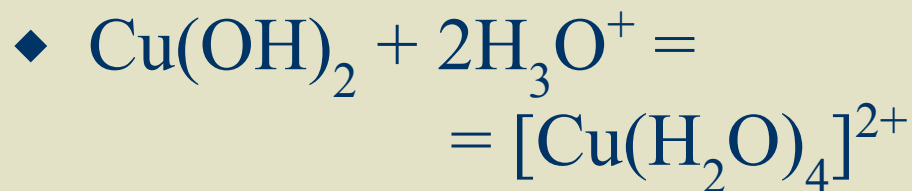


Гидроксид и оксид меди(II)

## Получение:

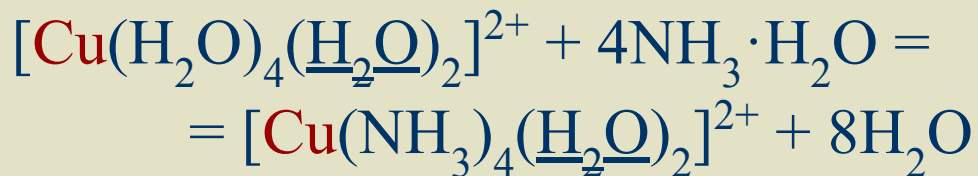
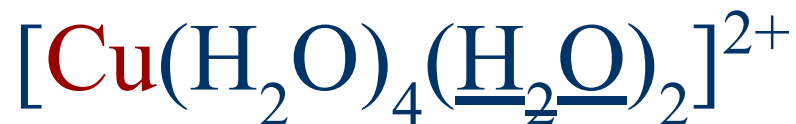


## Амфотерность:



синий      черный

# Комплексные соединения $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$ :

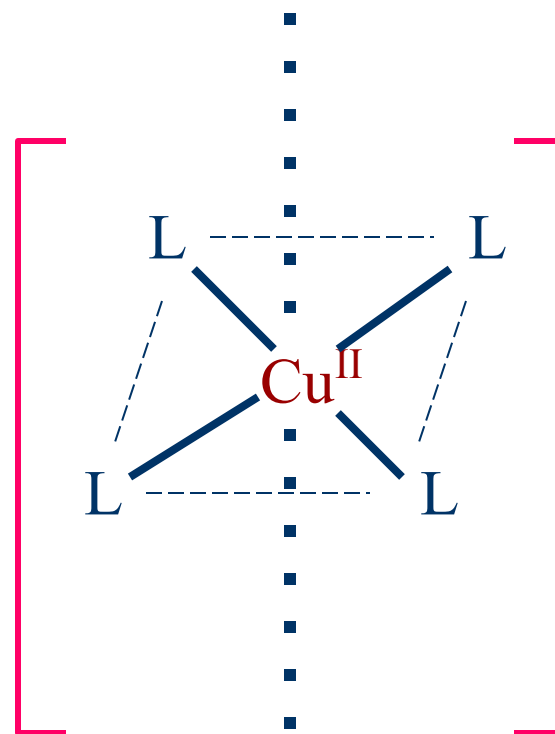


Длинные *транс*-связи:

Cu–N: 205 пм,

Cu–O: 337 пм

- ◆  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  можно получить в среде жидкого аммиака
- ◆ в воде **условно** для  $[\text{CuL}_4]^{2+}$  КЧ ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ) = 4,  $dsp^2$ -гибр. (квадрат)
- ◆ см. эффект Яна-Теллера



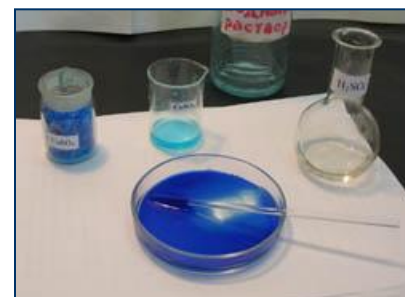
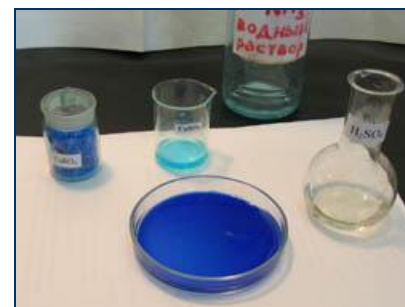
$sp^3d^2$ , искаж. октаэдр



# Комплексные соединения

- ◆  $dsp^2$  (квадрат):  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2]$
- ◆  $sp^3$  (тетраэдр):  
 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  (в усл. изб. щелочи,  $\text{pH} \approx 11$ )

Аммиачный  
к-с меди(II):  
получение и  
разрушение



# Окислительно-восстановительные свойства

- ◆  $2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$  ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  – мягкий окислитель)  
 $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$
- ◆ В р-ре:  $[\text{I}(\text{I})_2]^-$ ,  $\text{CuI}$  (суспензия)  
 $\text{I}_2 + 2\text{SO}_3\text{S}^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- ◆ Растворение за счет комплексообразования:
- ◆  $\text{CuI}(\text{T}) + 2\text{SO}_3\text{S}^{2-} = [\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-} + \text{I}^-$
- ◆  $\text{CuI}(\text{T}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{Na}_3[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2] + \text{NaI}$





# Серебро



1. **Ag** – уникальный элемент:

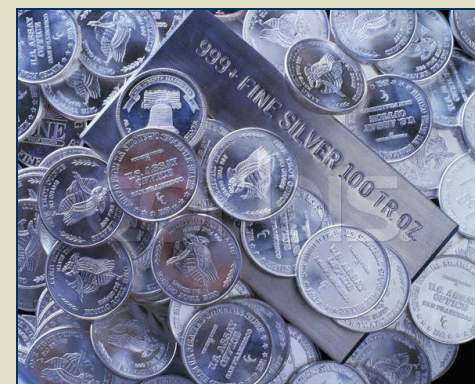
- ◆ нет гидратов солей
- ◆ нет аквакомплексов

2. Растворимые соли:

- ◆  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgClO}_3$ ,  $\text{AgF}$

3. Комплексообразование (растворение осадка):

- ◆  $\text{AgX}(\text{T}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$   
 $= [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{X} + 2\text{H}_2\text{O}$  (КЧ 2)
- ◆  $\text{AgX}(\text{T}) + 2\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]$  (КЧ 2)





# Серебро

