

Химия элементов. Лекция 8

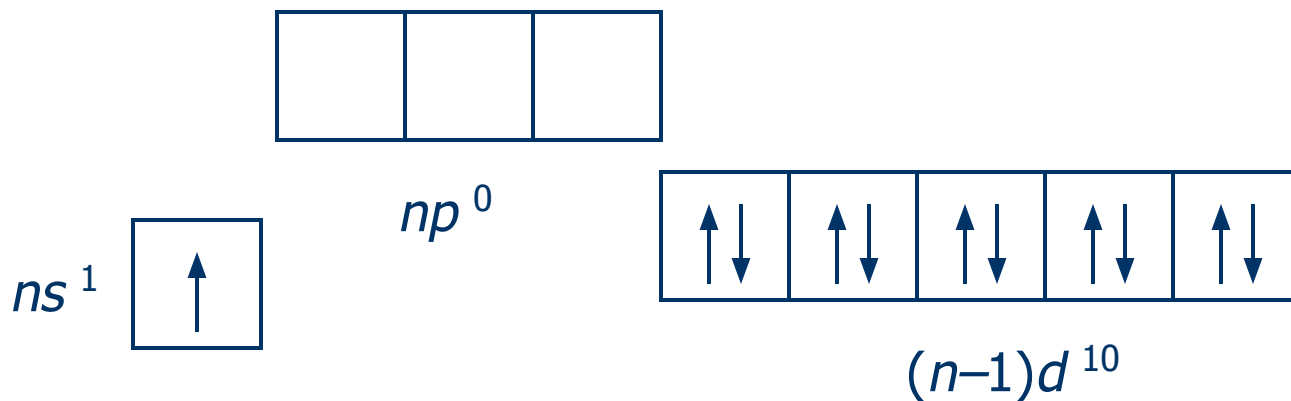
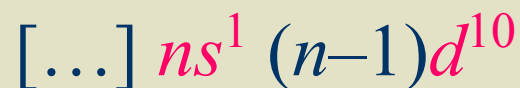
Общая характеристика элементов IB-
группы. Медь. Серебро

Элементы IB-группы

Элемент	Cu	Ag	Au
Z	29	47	79
A_r	63,6	107,9	197,0
χ	1,75	1,42	1,42

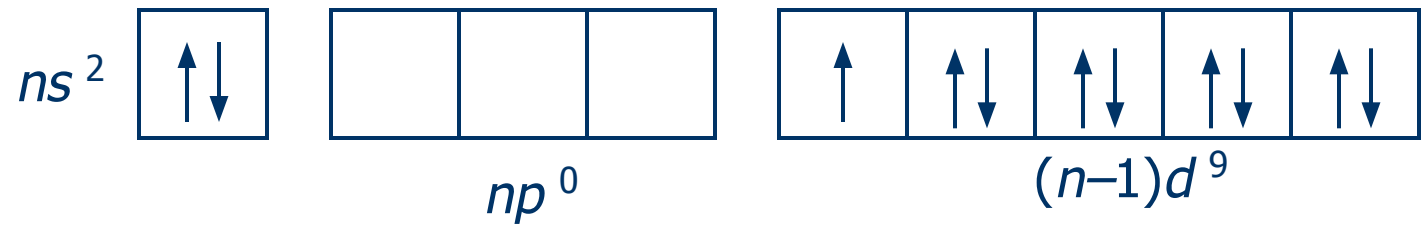
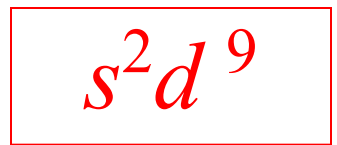
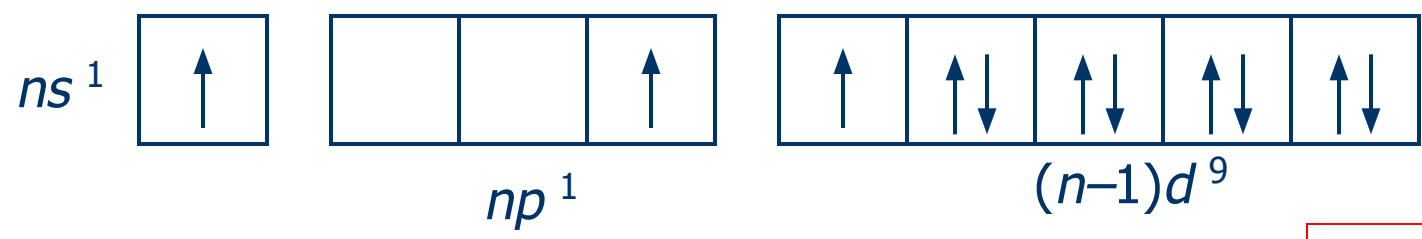
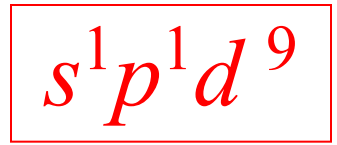
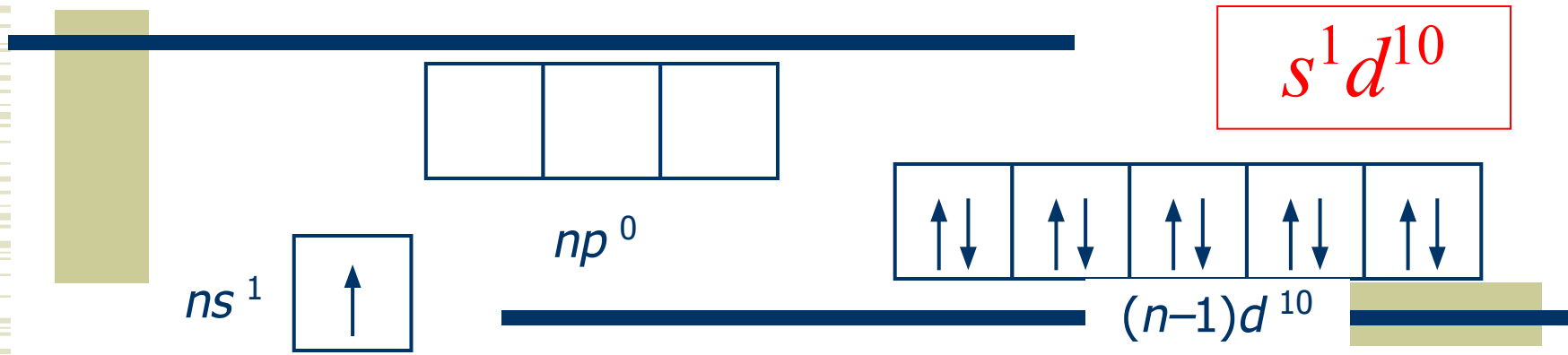
Элементы IB-группы

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)
Cu	Cu_2SO_4 , CuCl	Cu(+II) уст. ст. окисления	NaCuO_2
Ag	Ag(I) уст. ст. окисления	AgCO_3 , AgF_2	AgF_3
Au	Au_2S , AuBr	–	Au(+III) уст. ст. окисления

Примеры устойчивых соединений

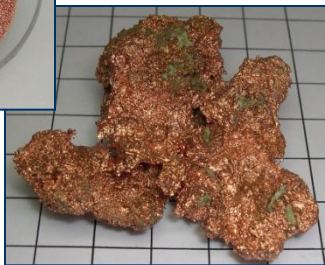
+I	+II	+III
Простые соединения		
AgNO_3 AgCl	CuSO_4 CuCl_2	$\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$
Комплексные соединения		
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{AuCl}_4]^-$

Простые вещества

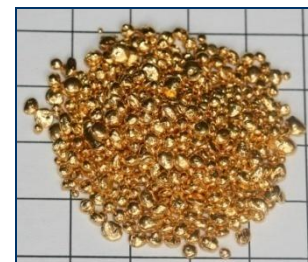
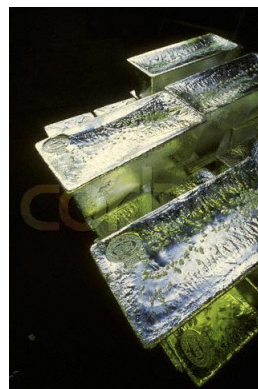
	Медь	Серебро	Золото
т. пл., °С	1084,5	961,9	1064,4
т. кип., °С	2540	2170	2947
ρ , г/см ³	8,9	10,5	19,3



Медь



Серебро



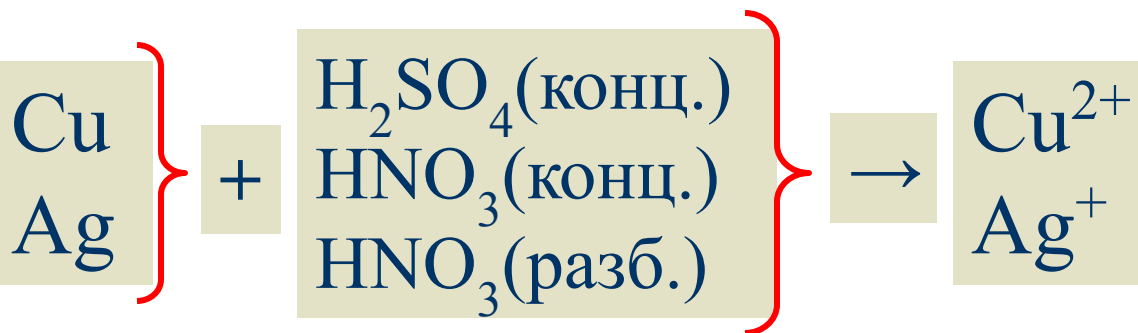
Золото



В ЭХРН: ...H ... Cu ... Ag ... Au

◆	Cu^{2+}/Cu	Ag^+/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



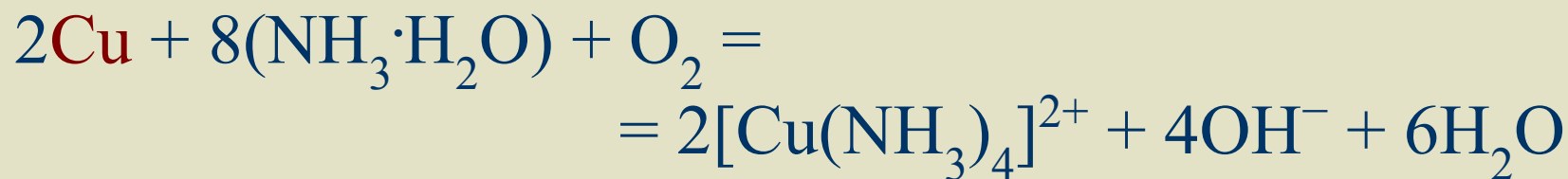
- ◆ В «царской водке» (до ст. ок. +III)



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



- ◆ В щелочной среде (до ст. ок. +I)



Кислородные соединения

Cu

Ag, Au

+I: Cu_2O уст. красн., т.
пл. $1240\text{ }^\circ\text{C}$

+II: CuO черн., разл. до
 Cu_2O и O_2 ($1026\text{ }^\circ\text{C}$)

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ синий,
амфотерн., разл. до
 CuO и H_2O ($40\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$)

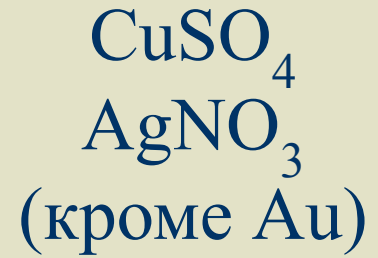
+III: Cu_2O_3 т-ра разл.
 $400\text{ }^\circ\text{C}$ (до CuO и O_2)

+I: Ag_2O разл. до Ag и O_2
($160\text{ }^\circ\text{C}$)

+II: « Ag_2O_2 » ($\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$)
диамагнитен, разл. до
 Ag_2O и O_2 ($100\text{ }^\circ\text{C}$)

+III: Au_2O_3 амфотерн., разл.
до Au и 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

HNO₃ (конц. и разб.)
 H₂SO₄ (конц.)

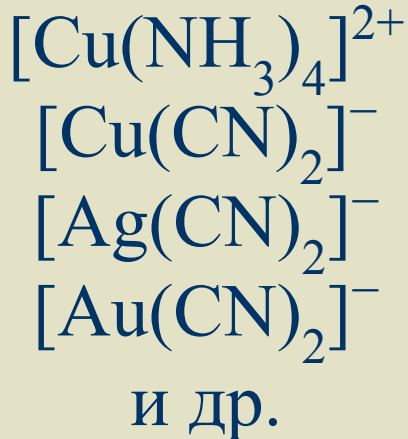
Смесь HNO₃ и HCl
 («царская водка»)



Γ₂

~~C, H₂, N₂~~

OH⁻,
 окислитель, L
 (комплексобразование)

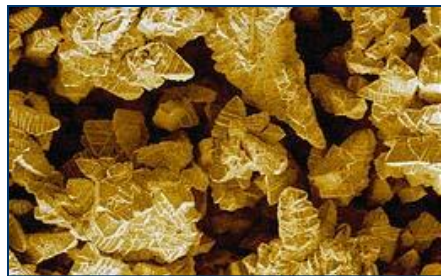


Распространение в природе и важнейшие минералы

- ◆ 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



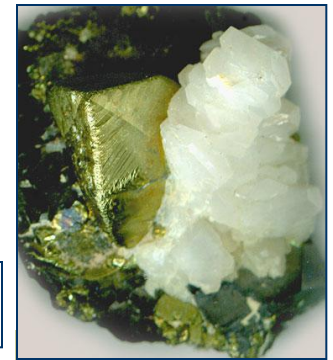
Самородная
медь



Минералы



Аргентит



Халькопирит

- ✓ халькопирит $(\text{FeCu})\text{S}_2$
- ✓ халькозин Cu_2S
- ✓ ковеллин CuS
- ✓ куприт Cu_2O
- ✓ малахит
 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
- ✓ аргентит Ag_2S
- ✓ хлораргирит AgCl
- ✓ калаверит AuTe_2



Малахит



Куприт



Хлораргирит

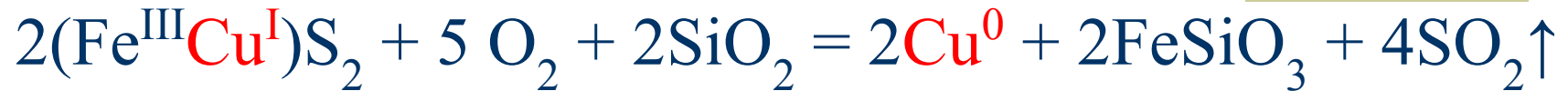
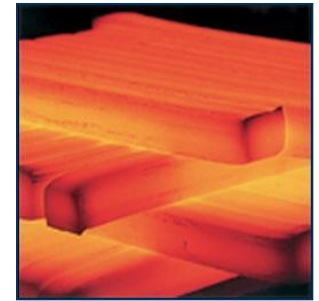


Ковеллин

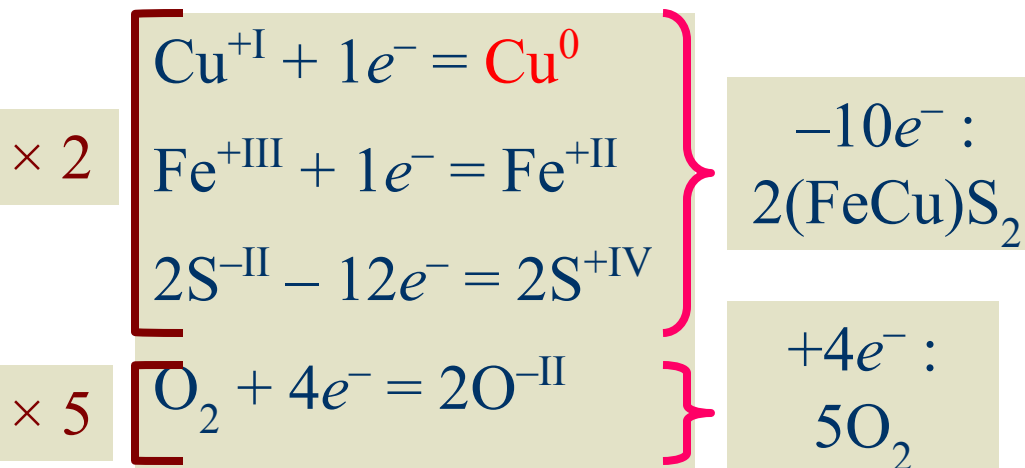


Калаверит

Получение меди



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



Выплавляемую «черновую» медь
рафинируют электролитически.

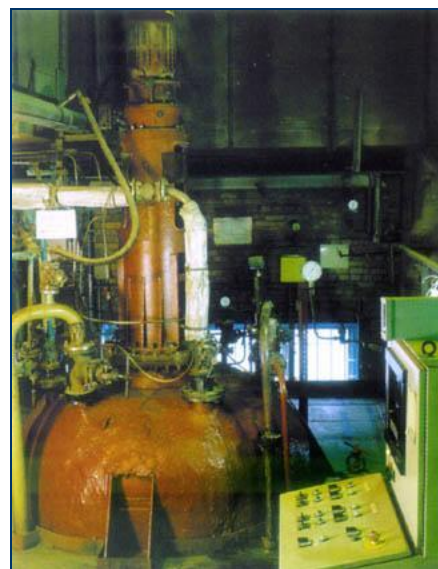
Загрузка
печи



Пульт управления



Выплавка меди



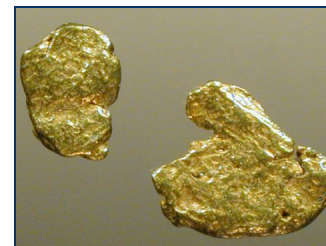
Рафинирование меди электролизом

Очищенная медь





Добыча золота



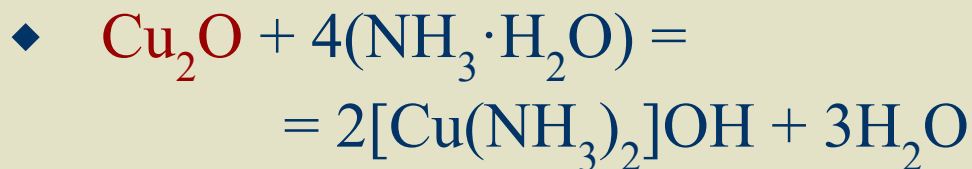
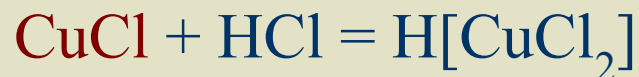
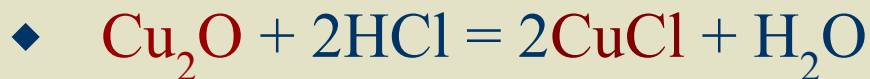
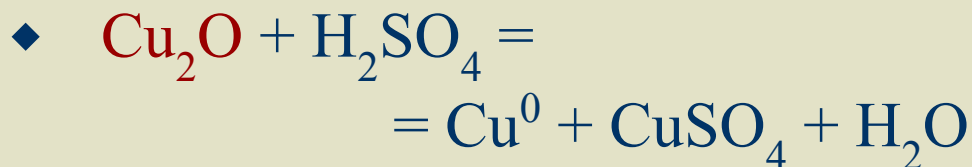
Цианидный метод извлечения золота и серебра

- ◆ $\text{Э}^{\text{IB}}(\text{Ag}, \text{Au}) + \text{NaCN}(\text{p}) + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Э}(\text{CN})_2]^- + \text{OH}^-$
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

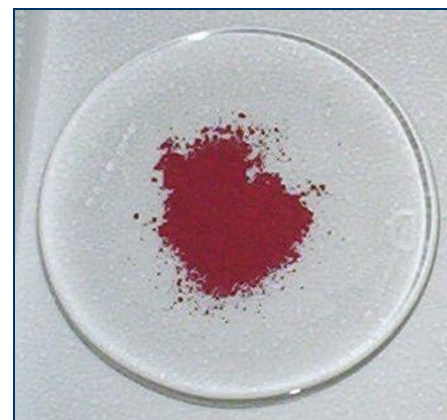


Особенности химии меди

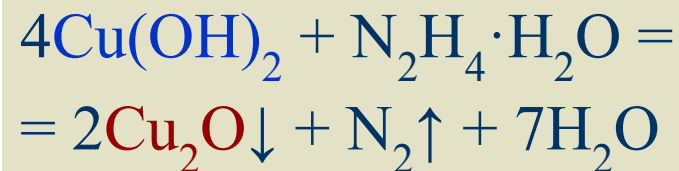


КЧ(Cu^I) = 2, *sp*-гибр.

Оксид меди(I)



Получение:



Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$

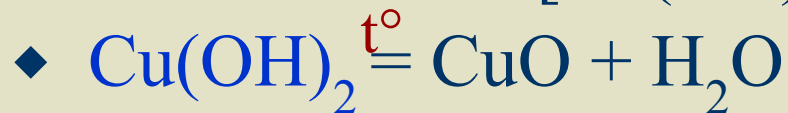
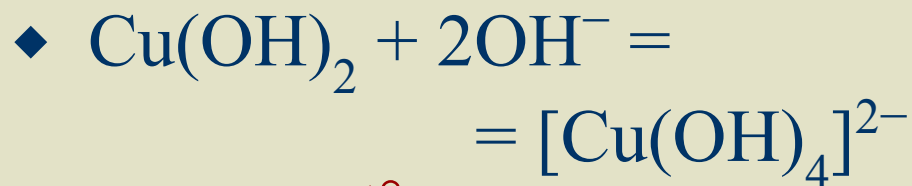
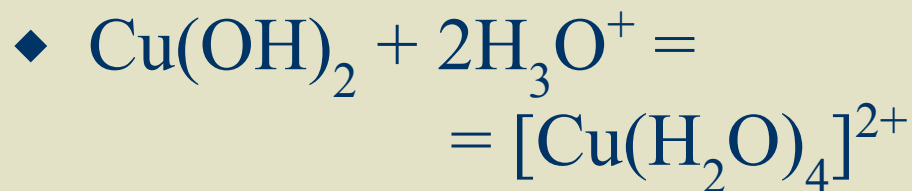


Гидроксид и оксид меди(II)

Получение:

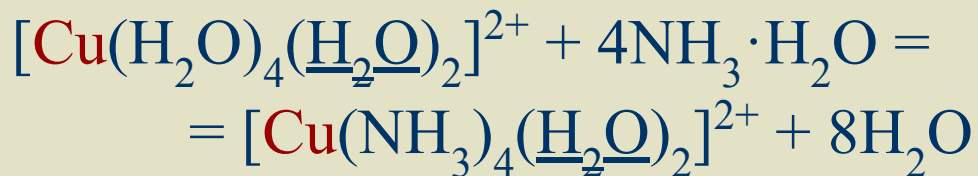
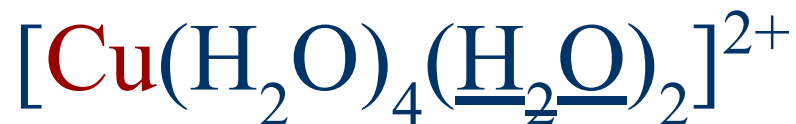


Амфотерность:



синий черный

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

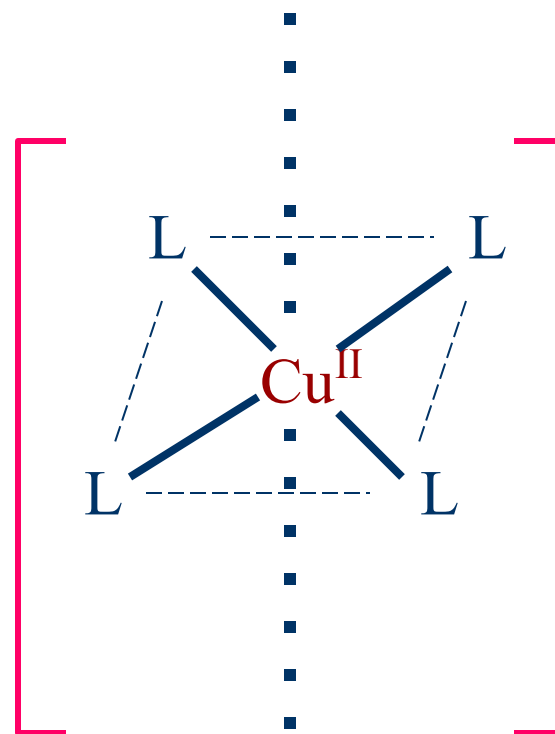


Длинные *транс*-связи:

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 (Cu^{II}) = 4, dsp^2 -гибр. (квадрат)
- ◆ см. эффект Яна-Теллера



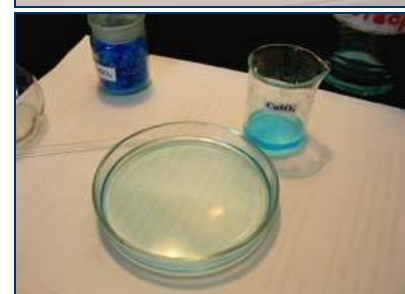
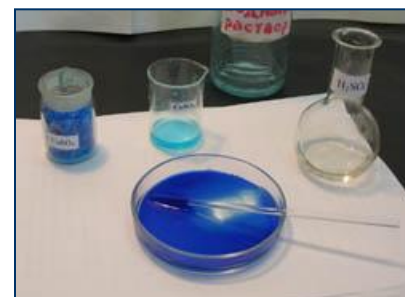
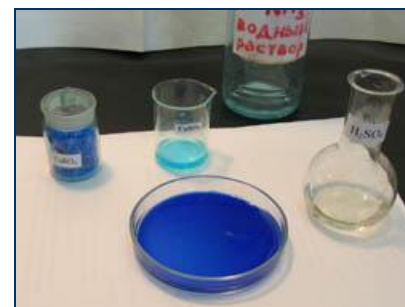
sp^3d^2 , искаж. октаэдр



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

- ◆ $2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$ (Cu^{II} – мягкий окислитель)
 $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$
- ◆ В р-ре: $[\text{I}(\text{I})_2]^-$, 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:

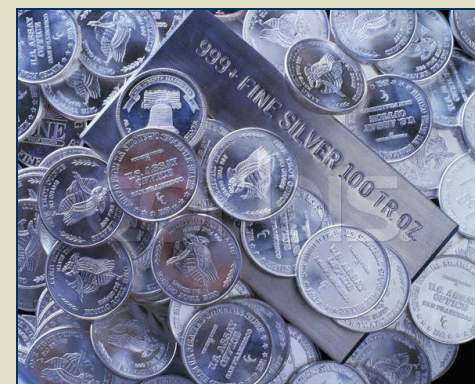
- ◆ нет гидратов солей
- ◆ нет аквакомплексов

2. Растворимые соли:

- ◆ AgNO_3 , AgClO_4 , AgClO_3 , 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

