

# Химия элементов. Лекция 8

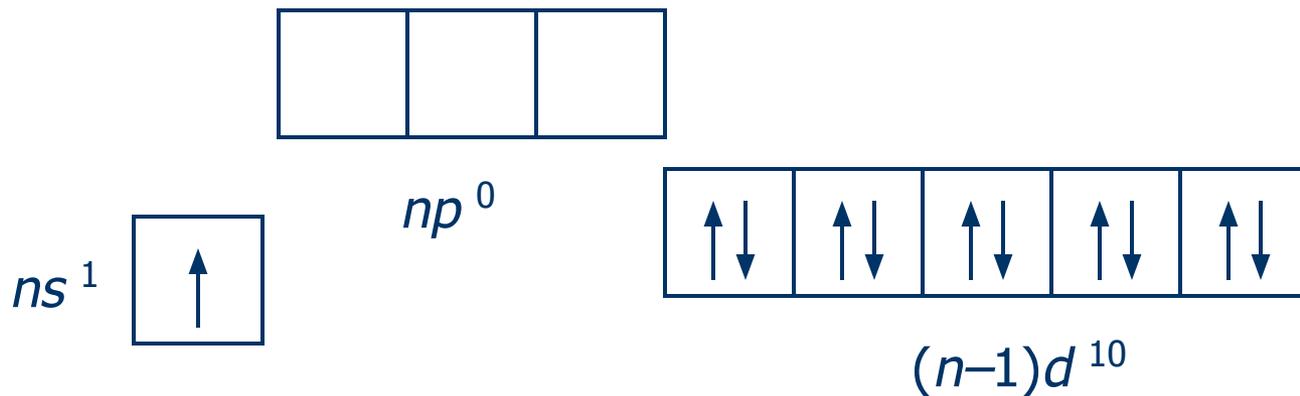
Общая характеристика элементов IB-  
группы. Медь. Серебро

# 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

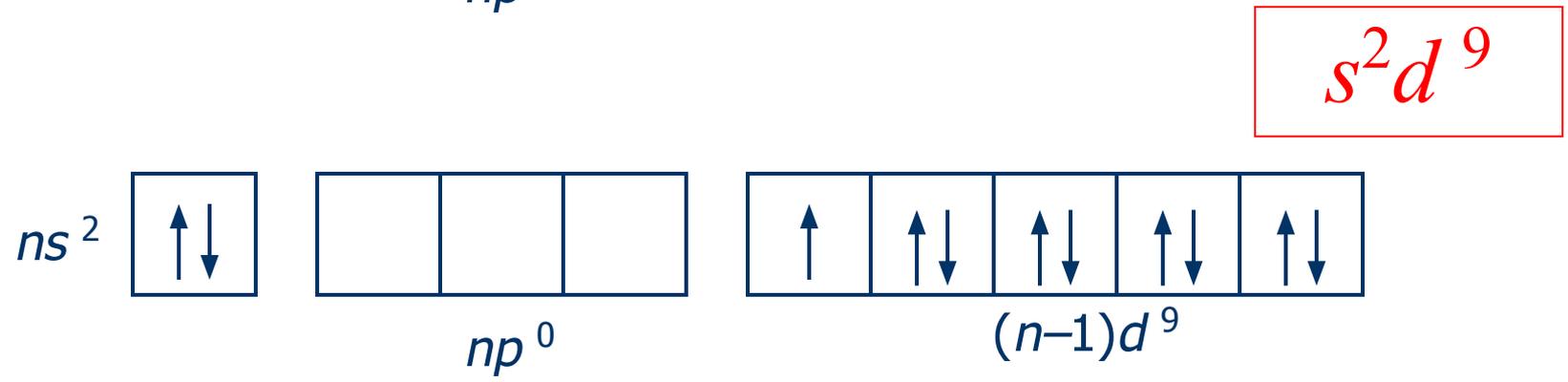
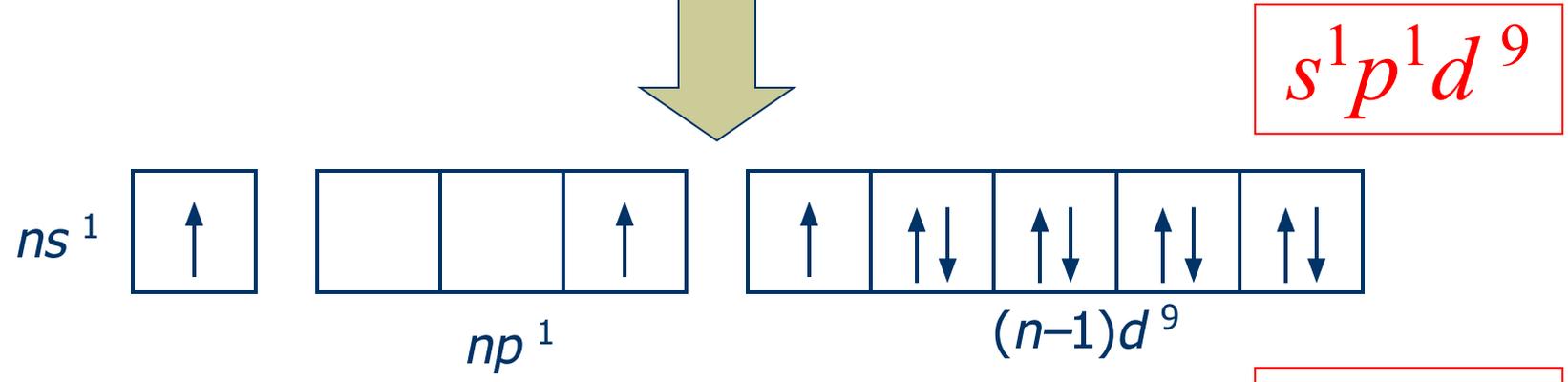
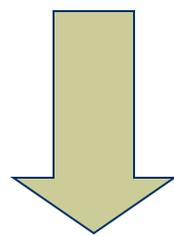
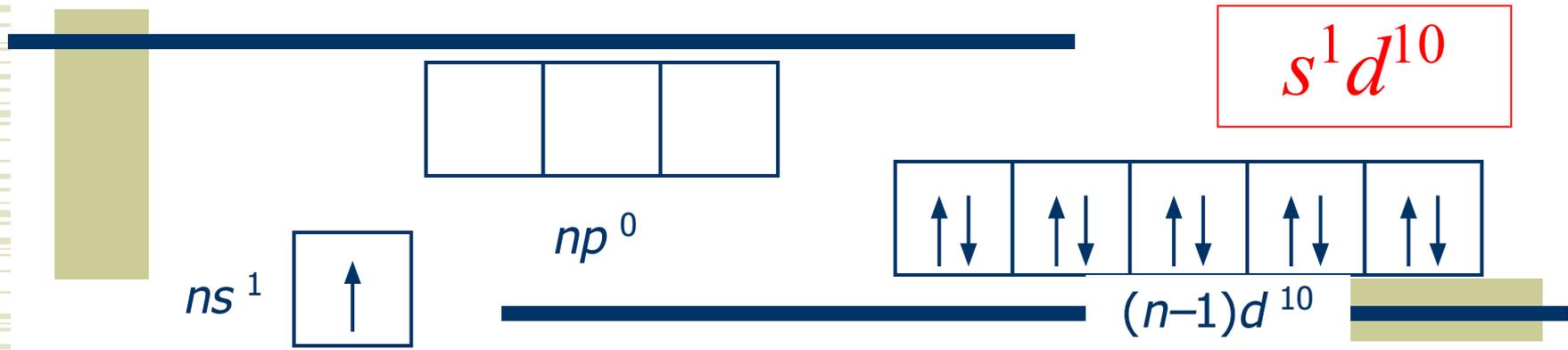
# Элементы IB-группы

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>	$\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , $\text{CuCl}$	<b>Cu(+II)</b> уст. ст. окисления	$\text{NaCuO}_2$
<b>Ag</b>	<b>Ag(I)</b> уст. ст. окисления	$\text{AgCO}_3$ , $\text{AgF}_2$	$\text{AgF}_3$
<b>Au</b>	$\text{Au}_2\text{S}$ , $\text{AuBr}$	–	<b>Au(+III)</b> уст. ст. окисления

# Примеры устойчивых соединений

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

# Простые вещества

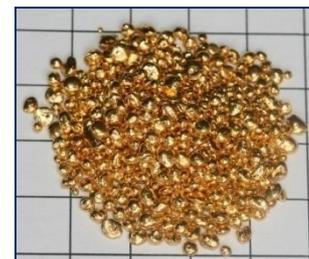
	Медь	Серебро	Золото
т. пл., °С	1084,5	961,9	1064,4
т. кип., °С	2540	2170	2947
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	8,9	10,5	19,3



Медь



Серебро



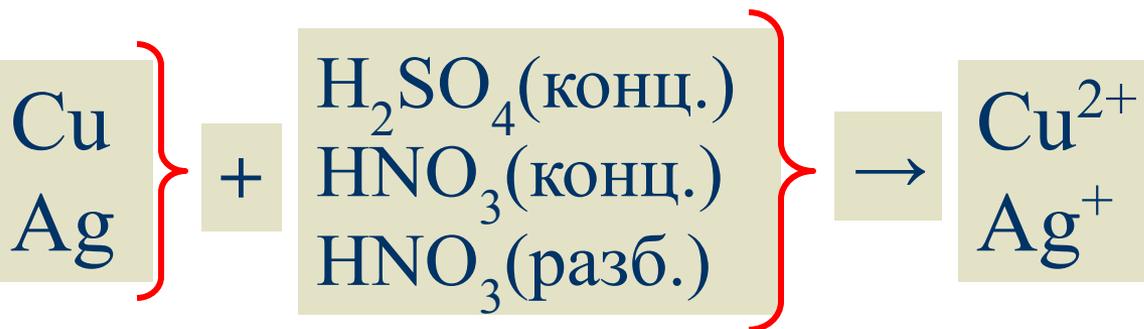
Золото



# 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



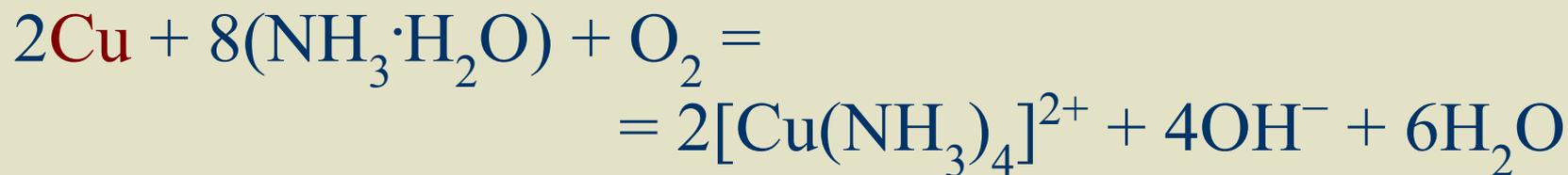
- ◆ В «царской водке» (до ст. ок. +III)



- ◆ 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»



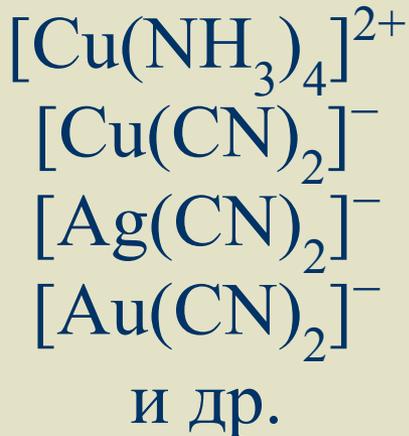
ЭИВ

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

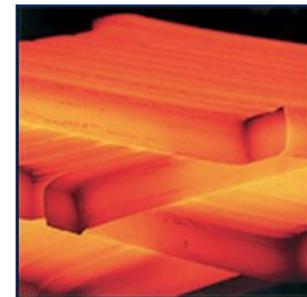


Ковеллин

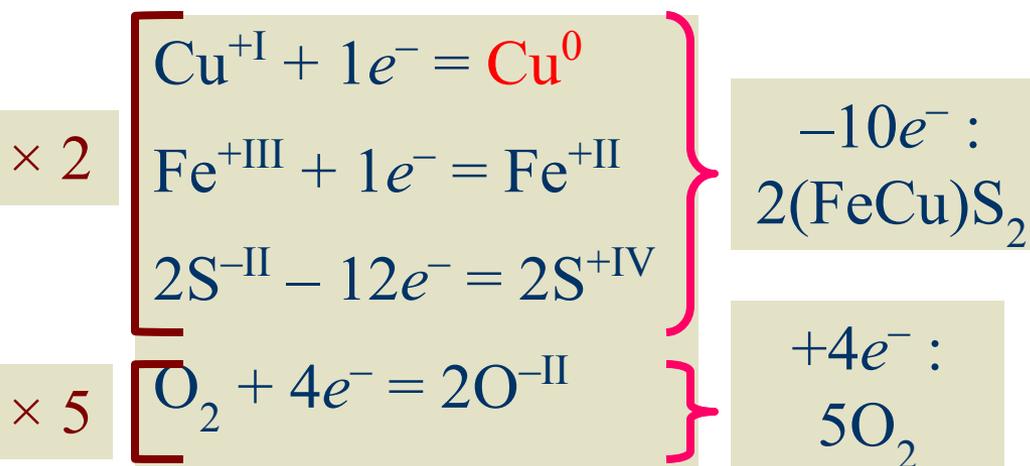


Калаверит

# Получение меди



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



Выплавляемую «черновую» медь рафинируют электролитически.

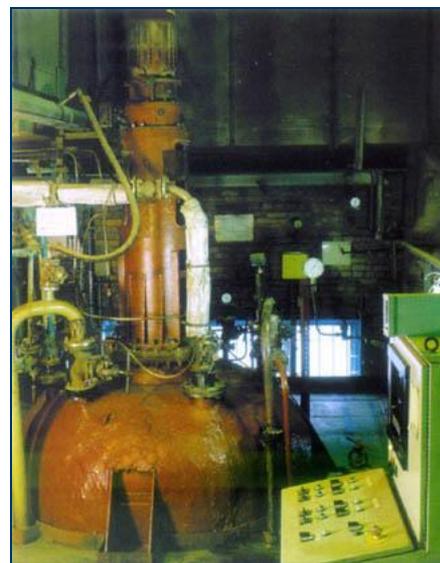
Загрузка  
печи



Пульт управления



Выплавка меди



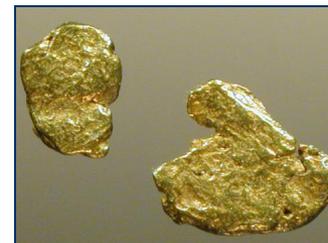
Рафинирование меди электролизом

Очищенная медь





# Добыча золота



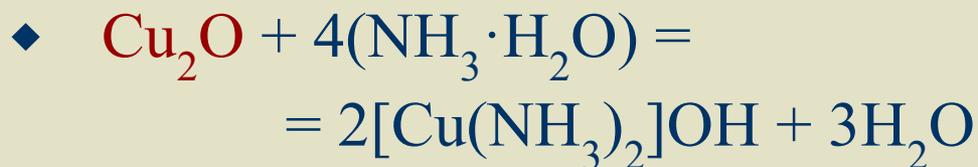
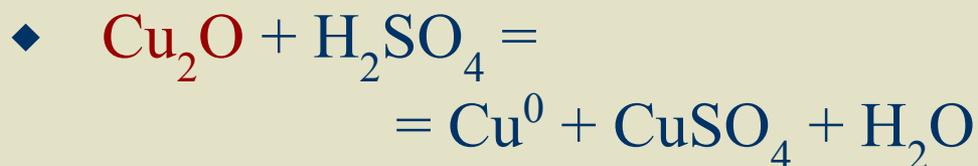
# Цианидный метод извлечения золота и серебра

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

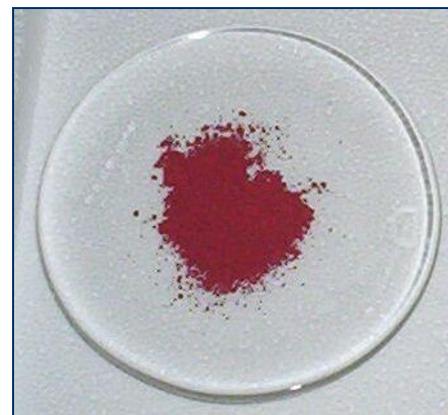


# Особенности химии меди

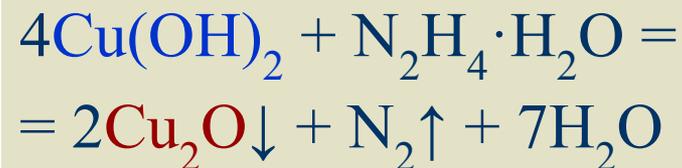


КЧ(Cu<sup>I</sup>) = 2, *sp*-гипр.

Оксид меди(I)



Получение:



# Гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$

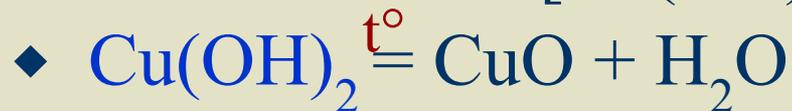
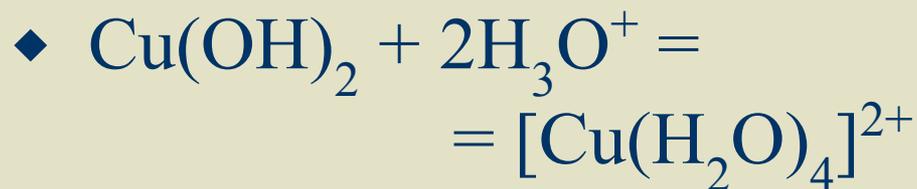


Гидроксид и оксид меди(II)

## Получение:

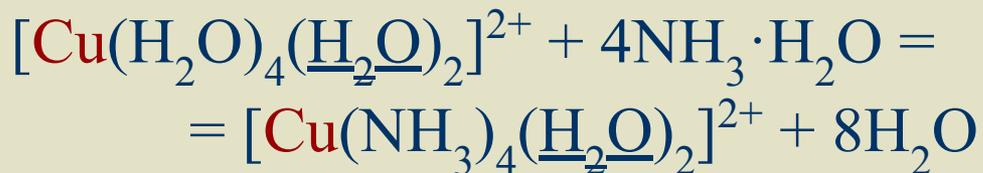


## Амфотерность:



синий      черный

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

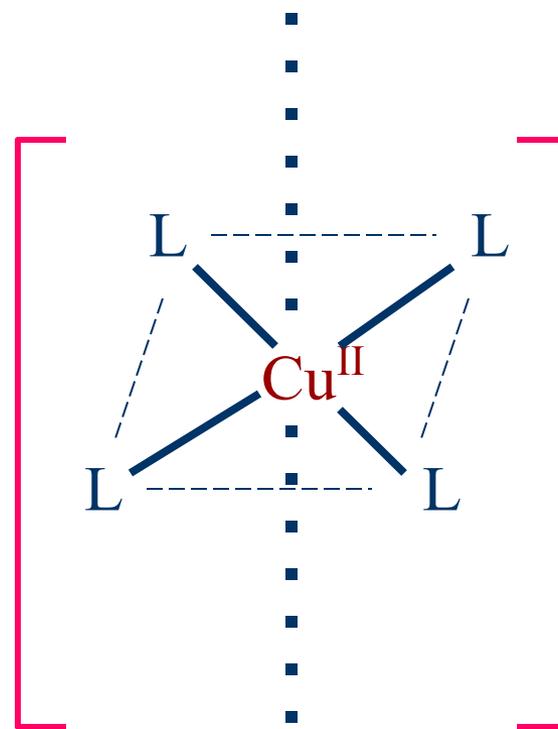


Длинные *транс*-связи:

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:

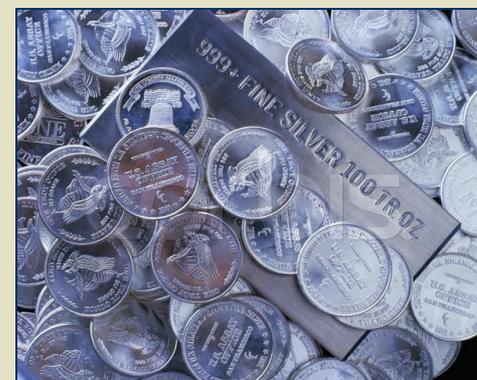
- ◆ нет гидратов солей
- ◆ нет аквакомплексов

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

