МИРЭА – Российский Технологический Университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского

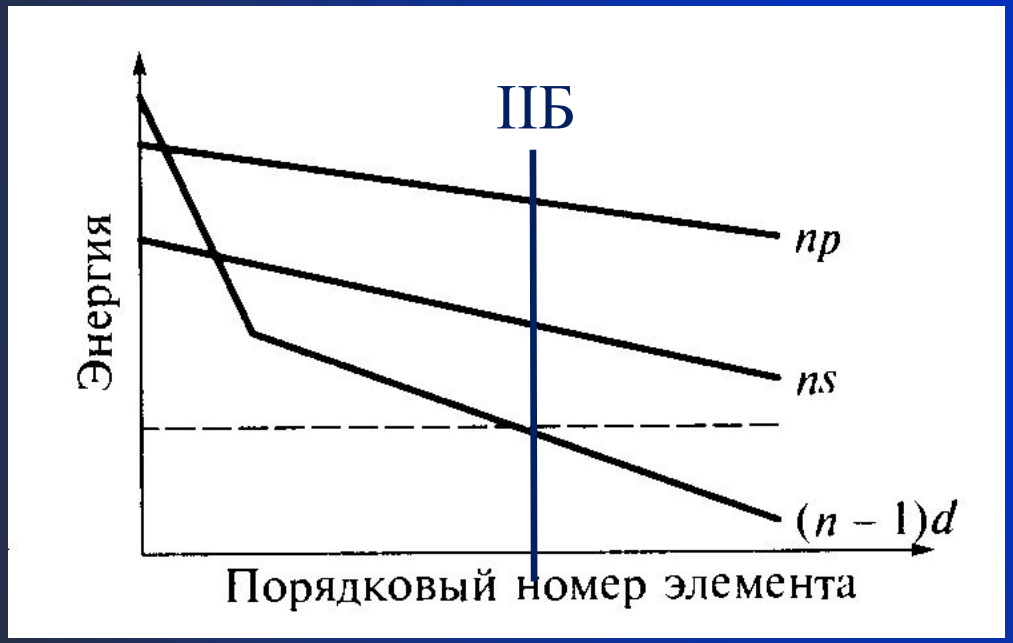
Химия элементов 11 (IБ) группы

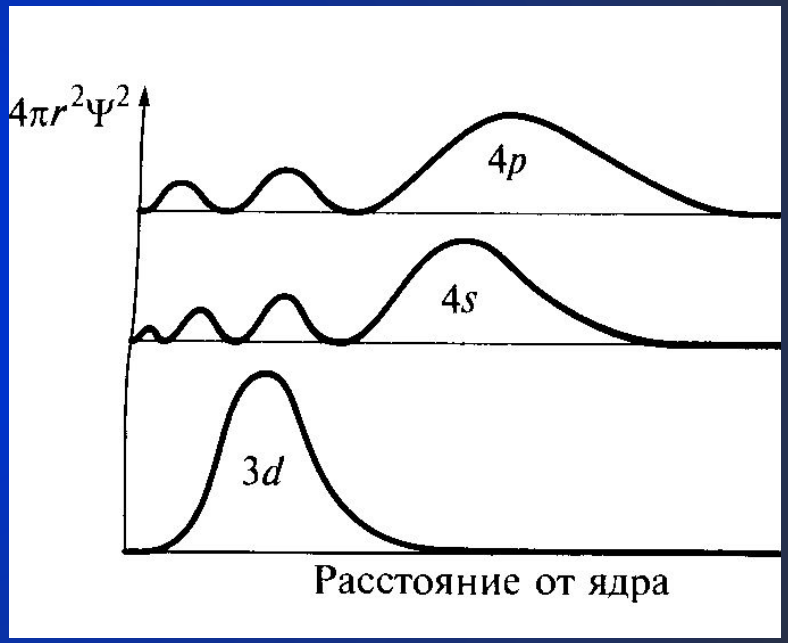
Лектор: доц., к.х.н. Дорохов А.В.

Общая характеристика d-элементов

Общая электронная формула:

$[\ldots]\ (n-1)d^{1\text{-}10}\ ns^{0\text{-}2}$





ІБ $[\ldots](n-1)d^{10}ns^{1}$

Cr $[Ar]3d^{5}4s^{1}$; Pd $[Kr]4d^{10}5s^{0}$

Fe^{0} $[Ar]3d^{6}4s^{2}$

Fe^{2+} $[Ar]3d^{6}4s^{0}$

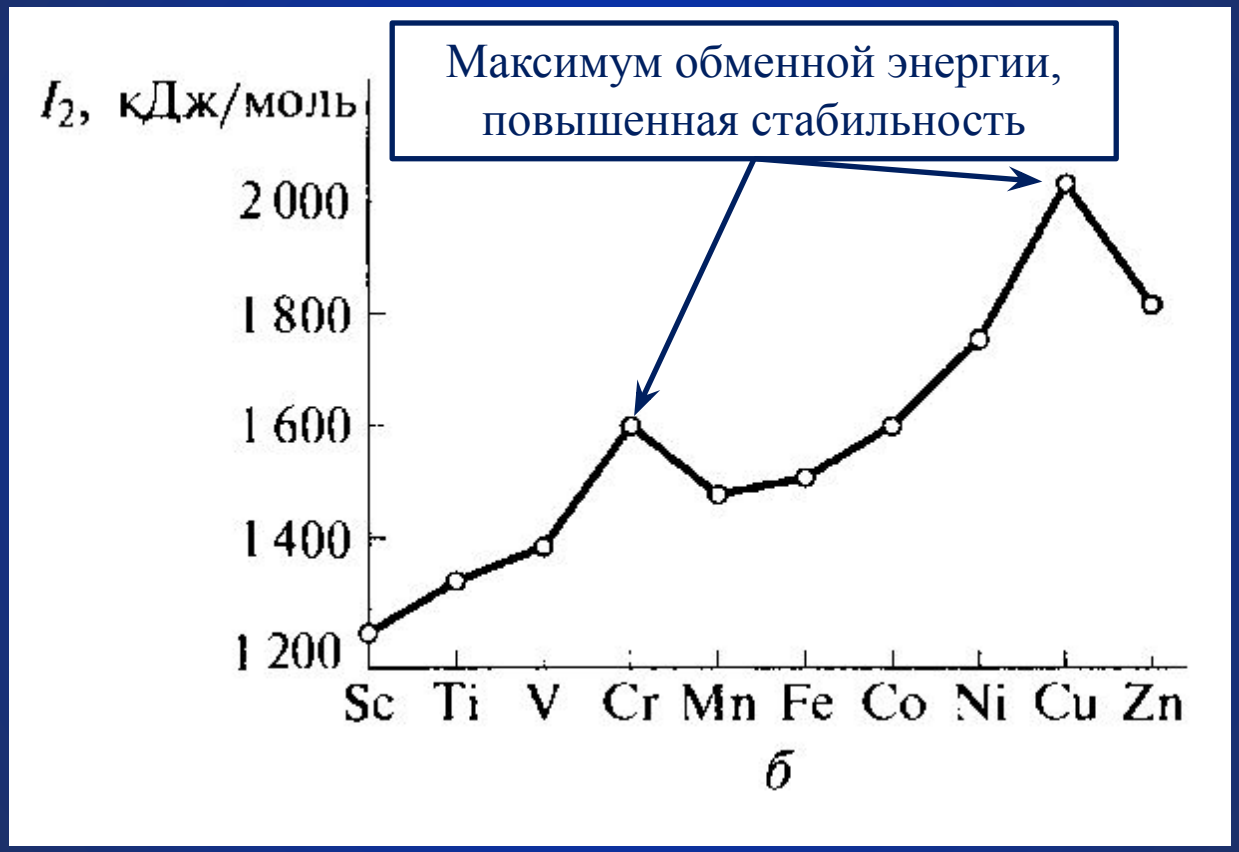
Общая характеристика d-элементов

Радиусы атомов

Радиусы 5d- и 6d-элементов очень близки,
поэтому схожи и их свойства.

Общая характеристика d-элементов

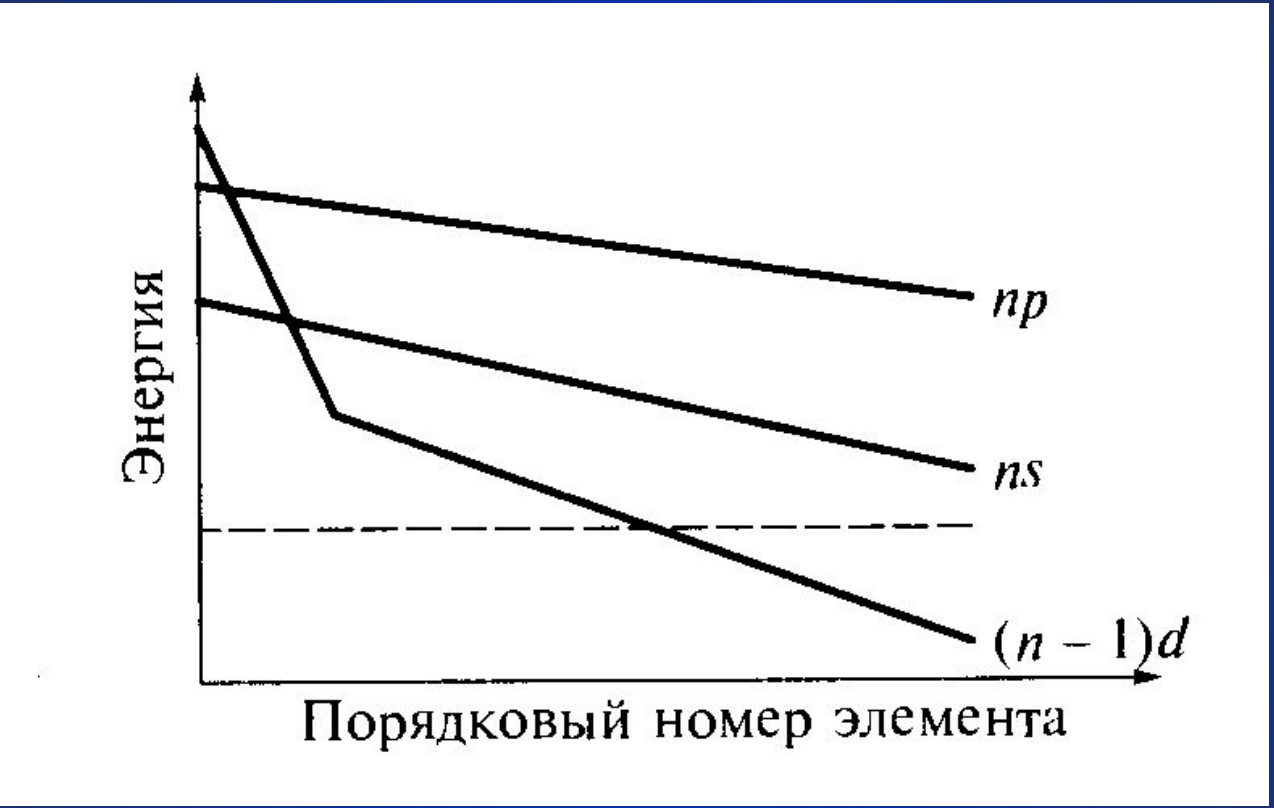
Энергия ионизации



Чем больше радиус атома, тем ниже энергия ионизации

Общая характеристика d-элементов

Степени окисления



- Слева направа по периоду устойчивость высших СО уменьшается.
- Максимальное многообразие степеней окисления – в середине d-ряда.
- Сверху вниз по группе устойчивость высших степеней окисления растёт.

Общая характеристика d-элементов

А-группы: «особенности» у нижних элементов

(Tl, Bi, Po… – низкие с.о.)

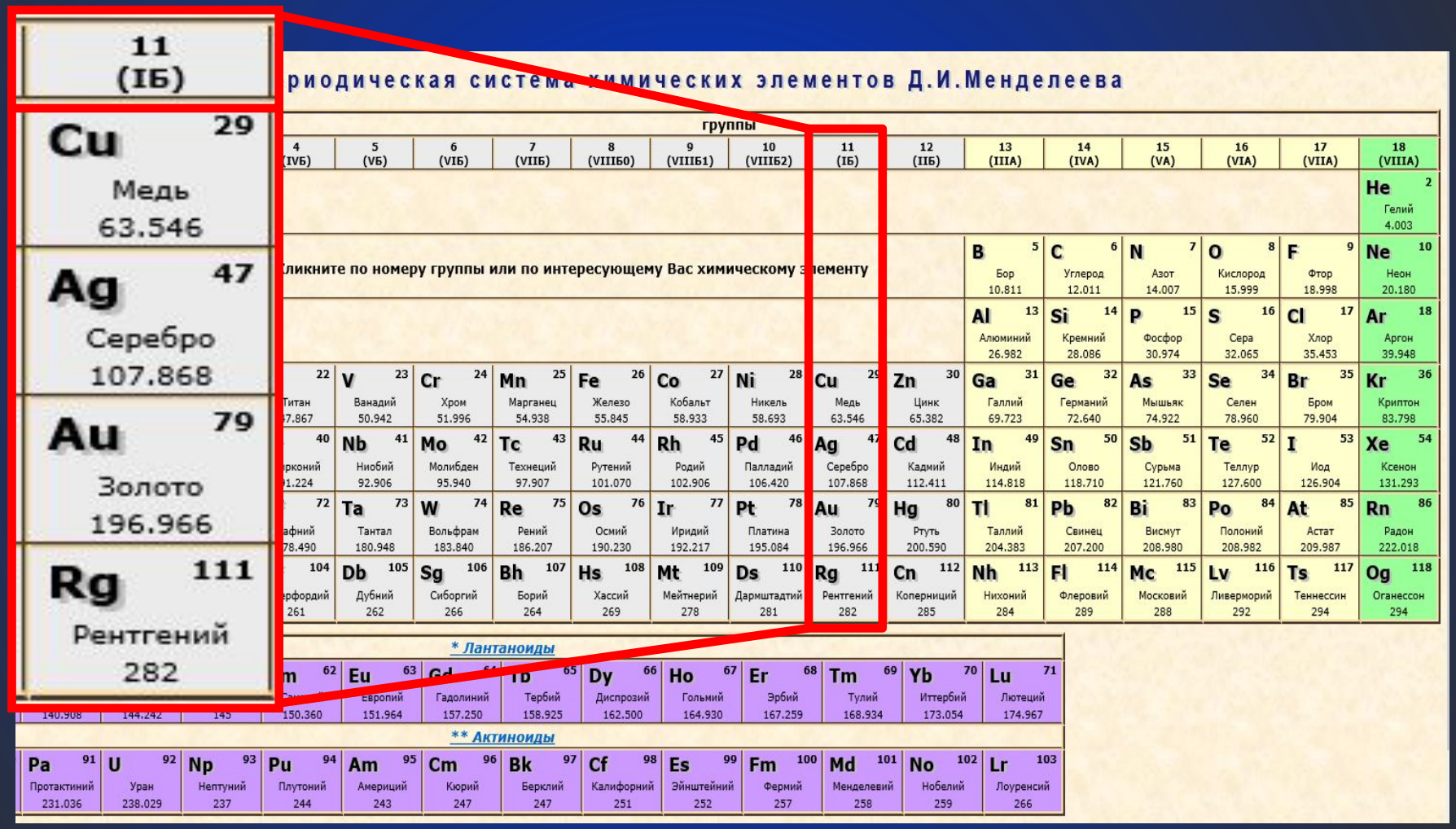
Б-группы: «особенности» у верхних элементов

(а у Zr, Hf, …, Tc, Re – высшие с.о.)

Общая характеристика d-элементов

- Отличия свойств элементов 4 периода, сходство свойств эл-тов 5 и 6 периодов (причина – ***лантаноидное сжатие***).
- **Металличность**: характерны одноатомные катионы $Э^{x+}$; не образуются одноатомные анионы $Э^{x-}$.
- **Простые вещества** – тяжёлые тугоплавкие **металлы**
- **Многообразие** степеней окисления (от 0 до +VIII), склонность к ОВР.
- Низшие с.о. – **основные** свойства, высшие – **кислотные**.
- Комплексообразователи и катализаторы (есть свободные *d*-орбитали)

Элементы IБ-группы



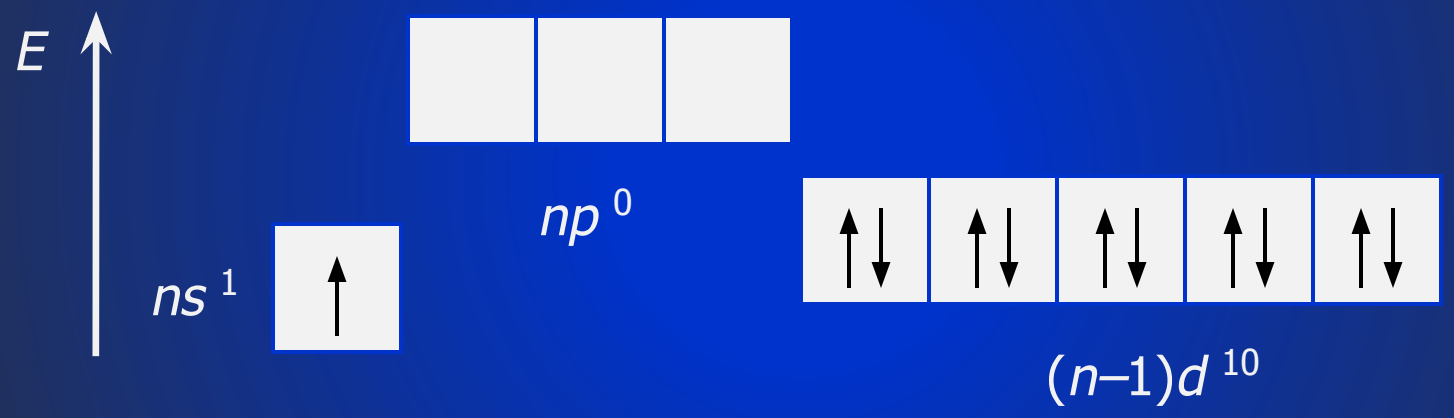
Элементы IБ-группы

	Cu	Ag	Au
z	29	47	79
r, Å	1.28	1.44	1.44
χ	1,75	1,42	1,42
$\phi^{o}_{(M^{+}/M)}$	+0,52	+0.80	+1.69

Элементы IБ-группы

Общая электронная формула:

$[\ldots]\ ns^1\ (n-1)d^{10}$



Степени окисления: 0, +I, +II, +III

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

Степени окисления

	+I ($d^{10}ns^0$)	+II (d^9ns^0)	+III (d^8ns^0)
Cu	Cu_2O, CuCl	Cu(+II)	$NaCuO_2$
Ag	Ag(+I)	$AgCO_3$, AgF_2	AgF_3
Au	Au_2S, AuBr	–	Au(+III)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

	Медь	Серебро	Золото
$T_{пл.}$, °C	1084,5	961,9	1064,4
$T_{кип.}$, °C	2540	2170	2947
ρ, г/см^3	8,9	10,5	19,3

Медь

Серебро

Золото

Распространение в природе и важнейшие минералы

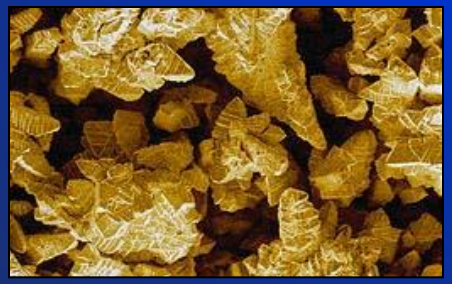
В земной коре:

26. Cu 0,01% масс.

69. Ag $1 \cdot 10^{-5}$ % масс.

75. Au $5 \cdot 10^{-5}$ % масс.

самородная медь



самородное золото

самородное серебро

Минералы

- ✔ *халькопирит* $(Fe,Cu)S_2$
- ✔ *халькозин* Cu_2S
- ✔ *ковеллин* CuS
- ✔ *куприт* Cu_2O
- ✔ *малахит* $Cu_2(CO_3)_2(OH)_2$
- ✔ *аргентит* Ag_2S
- ✔ *хлораргирит* $AgCl$
- ✔ *калаверит* $AuTe_2$
- ✔ *самородные металлы (Cu, Ag, Au)*

Малахит

Куприт

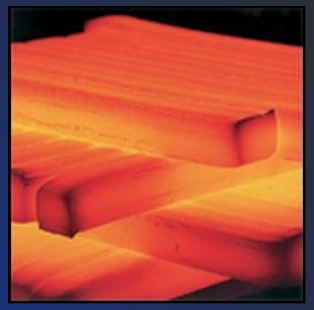
Халькопирит

Аргентит

Ковеллин

Хлораргирит

Получение меди



$$2(Fe^{III}Cu^{I})S_2 + 5\,O_2 + 2SiO_2 = 2Cu^0 + 2FeSiO_3 + 4SO_2\uparrow$$

халькопирит обжиг/связывание Fe^{II} шлак газ

$$\times 2 \left[\begin{array}{l} Cu^{+I} + 1e^- = Cu^0 \\ Fe^{+III} + 1e^- = Fe^{+II} \\ 2S^{-II} - 12e^- = 2S^{+IV} \end{array}\right\} -10e^- : 2(FeCu)S_2$$

$$\times 5 \left[O_2 + 4e^- = 2O^{-II} \right\} +4e^- : 5O_2$$

Выплавляемую «черновую» медь рафинируют электролитически.

Электрохимическое рафинирование меди

анод: $Cu^0 – 2e^- = Cu^{2+}$
катод: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$
электролит: $CuSO_4 + H_2SO_4$
V = 0.3-0.4В, I = 5000А

М левее меди: $M^0 – xe^- = M^{x+}$
М правее меди: $M^0 \neq$
(анодный шлам – Ag, Au, Pt, Te)

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

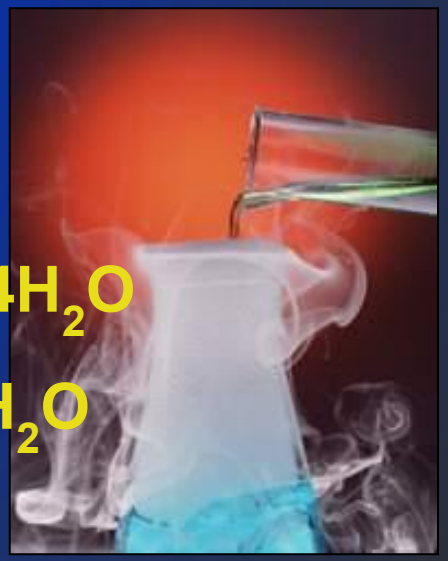
В ЭХРН: …H … Cu …Ag …Au

	Cu^{2+}/Cu	Ag^{+}/Ag	$[AuCl_4]^{-}/Au$
ϕ°, В:	+0,34	+0,799	+1,00

$Э^{IБ} + H_2O \neq$

$Э^{IБ} + H_3O^{+} \neq$

С водой и кислотами-неокислителями не реагируют



$$Cu + 2H_2SO_{4\,(конц)} \overset{t}{=} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_{3\,(разб)} \overset{t}{=} 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_{3\,(конц)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Ag + 2HNO_{3\,(конц)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Химическое растворение

- В «царской водке» (до ст. ок. +III)

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

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

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2\uparrow + 6H_2O$$

- В аммиаке (до ст. ок. +I)

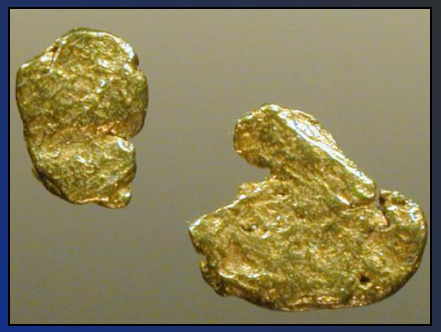
$$2Cu + 8(NH_3{\cdot}H_2O) + O_2 = 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 6H_2O$$

- В цианидах (до ст. ок. +I)

$$2Cu + 4KCN + 2H_2O = 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2\uparrow$$

$$4Ag\ (Au) + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Ag(CN)_2] + 4KOH$$

Добыча золота



Цианидный метод извлечения золота и серебра

- $Э^{IБ}(Ag,Au) + NaCN(р) + O_2 \rightarrow [Э(CN)_2]^- + OH^-$

  измельч. руда воздух р-р, pH > 7

  выделение HCN↑ (гидролиз)

- $2[Au(CN)_2]^- + Zn_{(тв., пыль)} = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au_{(т)}$
- $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$ (удаление избытка Zn)

золото

Простые вещества

$CuCl$ CuF_2 ~~CuF~~
$CuCl_2$ CuI ~~CuI_2~~

$Г_2$

$CuSO_4$
$AgNO_3$
(кроме Au)

HNO_3(конц. и разб.)
H_2SO_4(конц.)

Э^{IБ}

C, H_2, N_2

Смесь HNO_3 и HCl
(«царская водка»)

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
$[Cu(CN)_2]^-$
$[Ag(CN)_2]^-$
$[Au(CN)_2]^-$
и др.

OH^-, окислитель, L
(комплексо-
образование)

$[AuCl_4]^-$

Кислородные соединения

Cu

+I: Cu_2O красный,

$T_{пл.}$ = 1240 °C (уст.)

+II: CuO чёрный,

$4CuO = 2Cu_2O + O_2$ (1026 °C)

$Cu(OH)_2$ синий,

амфотерн., разл. до CuO и H_2O (40-80 °C)

+III: Cu_2O_3 красный,

разл. до CuO и O_2 (400 °C)

Ag, Au

+I: Ag_2O чёрно-бурый,

разл. до Ag и O_2 (160 °C)

+II: «Ag_2O_2» ($Ag^{I}Ag^{III}O_2$) чёрный, диамагнитен,

разл. до Ag_2O и O_2 (100 °C)

+III: Au_2O_3 красно-бурый,

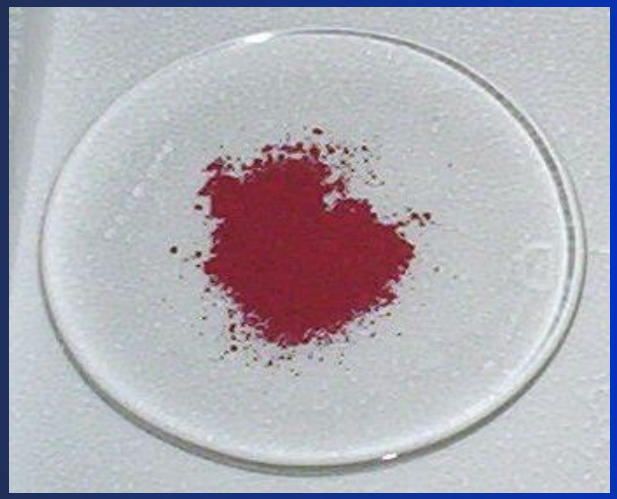
амфотерн., разл. до Au и O_2 (160 °C)

$Au_2O_3 \cdot 2H_2O$ жёлто-коричн.,

амфотерный ($K_к > K_о$) – «золотая кислота»

Соединения меди(I)

Оксид меди(I)



Получение:

$$4Cu(OH)_2 + N_2H_5Cl + NaOH =$$
$$= 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O + NaCl$$

$$2Cu^{+I} \rightleftharpoons Cu^0 + Cu^{+II}$$

- $Cu_2O + H_2SO_4 = Cu^0 + CuSO_4 + H_2O$
- $2CuCl + 2(en) =$
  $= [Cu(en)_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu\downarrow$
- $Cu_2O + 2HCl = 2CuCl + H_2O$

  $CuCl + HCl = H[CuCl_2]$

$$Cu_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O) =$$
$$= 2[Cu(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

КЧ(Cu^I) = 2, *sp*-гибр.

$$4[Cu(NH_3)_2]OH + O_2 + 8NH_3 \cdot H_2O =$$
$$= 4[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 6H_2O$$

Гидроксид $Cu(OH)_2$

Гидроксид и оксид меди(II)

Получение:

- $Cu^{2+} + 2OH^{-} = Cu(OH)_2\downarrow$

Амфотерность:

- $Cu(OH)_2 + 2H_3O^{+} = [Cu(H_2O)_4]^{2+}$
- $Cu(OH)_2 + 2OH^{-} = [Cu(OH)_4]^{2-}$

Термическое разложение:

- $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CuO + H_2O$

синий чёрный

Оксид Ag_2O_2

$$Ag_2O_2 \equiv Ag^{I}Ag^{III}O_2$$

1. Получение:

$$2AgNO_3 + 4NaOH + Na_2S_2O_6(O_2) \overset{t^o}{=} Ag_2O_2\downarrow + 2H_2O + 2Na_2SO_4 + 2NaNO_3$$

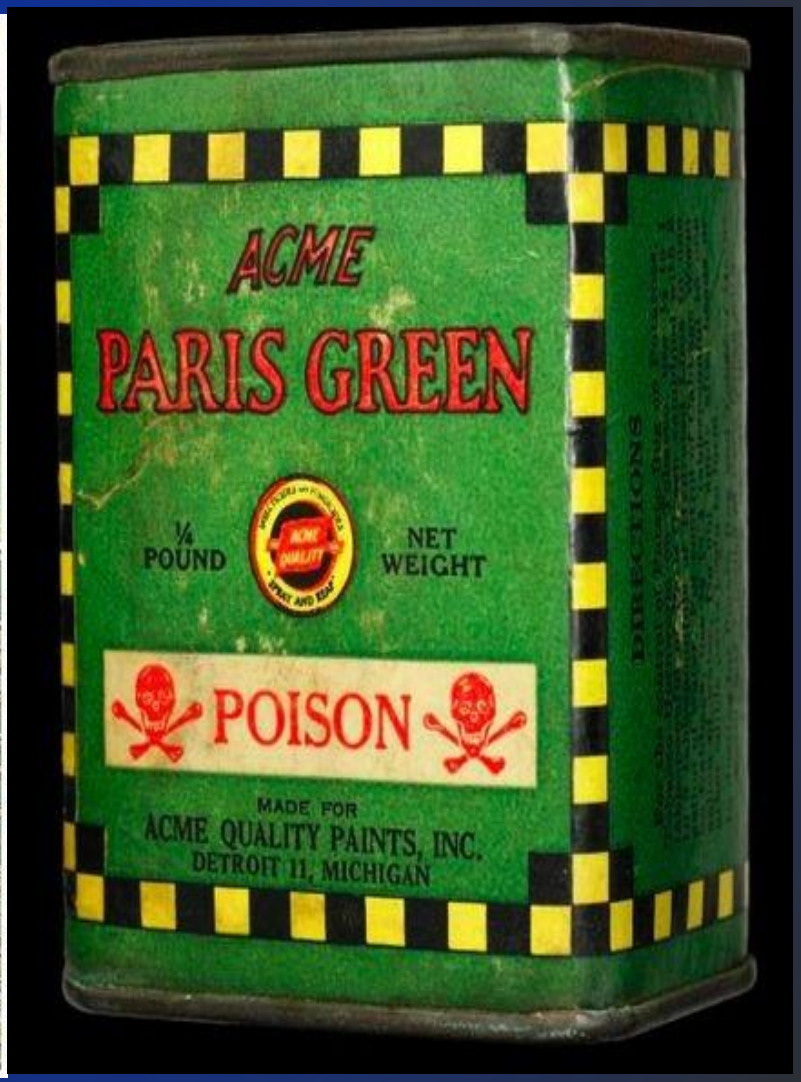
2. Окислительные свойства:

$$5Ag_2O_2\,(т) + 10HNO_3 + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 10AgNO_3 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$$

сильный окислитель!

Соли меди(II)

SVERIGE
5
ÖRE

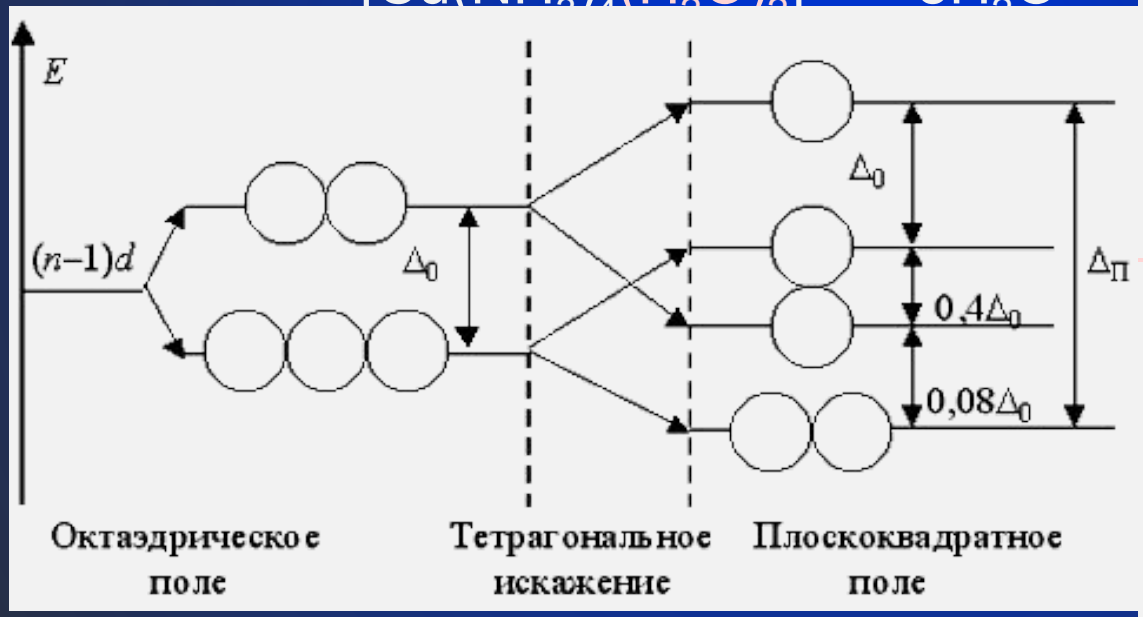

ACME
PARIS GREEN
¼ POUND
NET WEIGHT
POISON
MADE FOR
ACME QUALITY PAINTS, INC.
DETROIT 11, MICHIGAN

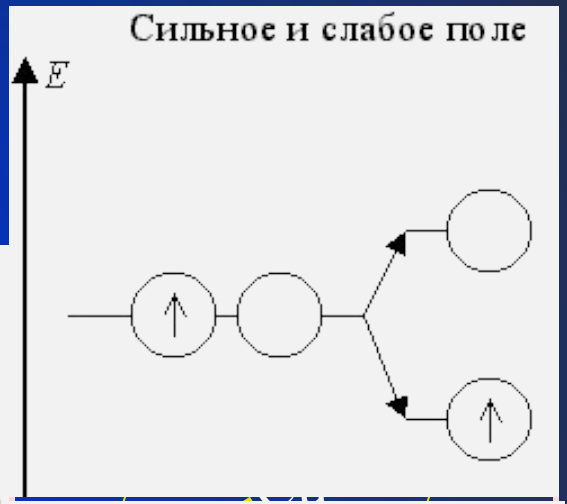
Комплексные соединения Cu^{2+}(р): $[Cu(H_2O)_4(H_2O)_2]^{2+}$

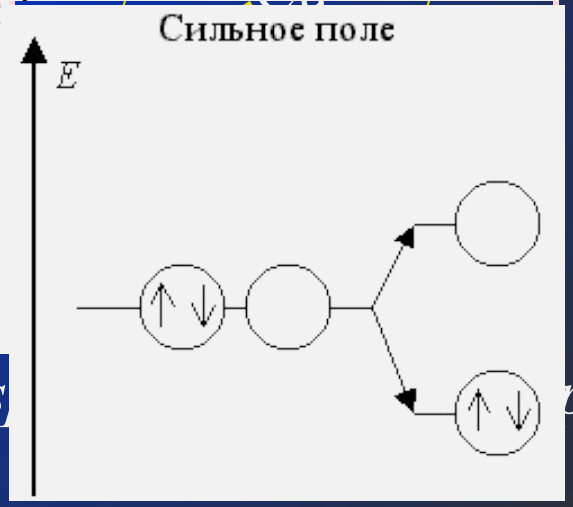
Эффект Яна-Теллера

$[Cu(H_2O)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O =$

$= [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + 8H_2O$







d^4 – в слабом поле,

d^7, d^8 – в сильном поле

Комплексные соединения меди(II)

- dsp^2 (квадрат):

$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$,
$[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$,
$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2(NO_2)_2]$

- sp^3 (тетраэдр):

$[Cu(OH)_4]^{2-}$
(в усл. изб. щелочи, pH ≈ 11)

- dsp^3d (октаэдр):

$[Cu(NO_2)_6]^{4-}$

$$CuSO_4 + 4NaCl_{(изб.)} = Na_2[CuCl_4] + Na_2SO_4$$

$$CuSO_4 + 6NaNO_2 = Na_4[Cu(NO_2)_6] + Na_2SO_4$$

Окислительно-восстановительные свойства

- $CuSO_4 + Fe = Cu\downarrow + FeSO_4$

  $\phi(Cu^{2+}/Cu) = +0.34В$

- $2CuSO_4 + 5KI = 2CuI\downarrow + K[I(I_2)] + 2K_2SO_4$

  $Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$ (Cu^{II} – мягкий окислитель)

  $3I^- - 2e^- = [I(I_2)]^-$

- В р-ре: $[I(I)_2]^-$, CuI (суспензия)

  $I_2 + 2SO_3S^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

- Растворение за счет комплексообразования:

  $CuI(т) + 2Na_2SO_3S = Na_3[Cu(SO_3S)_2] + NaI$

  $CuI(т) + 2\ SO_3S^{2-} = [Cu(SO_3S)_2]^{3-} + I^-$

Соединения серебра(I)

ляписный карандаш

1. Гидролиз:

$Ag{\cdot}H_2O^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H_3O^+$

$K_к = 1.0{\cdot}10^{-12}$

2. Растворимые соли:

$AgNO_3$ (ляпис), $AgClO_4$, $AgClO_3$, AgF

3. Оксид серебра(I)

$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons Ag_2O(т) + H_2O$

$ПР(Ag_2O) = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$

$Ag_2O(т) + 4NH_3{\cdot}H_2O = 2[Ag(NH_3)_2](OH) + 3H_2O$

Соединения серебра(I)

4. Малорастворимые соли:

$AgNO_3 + NaX = AgX\downarrow + NaNO_3$ (X = Cl, Br, I)

$2Ag^+ + S^{2-} = Ag_2S(т)$

$ПР(Ag_2S) = 6,3 \cdot 10^{-50}$

$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$

(почернение серебряных предметов)

Соединения серебра(I)

5. Комплексообразование (растворение осадка):

$AgX_{(т)} + 2NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2]X + 2H_2O$

$AgCl_{(т)} + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

$K_c = ?$

$AgI_{(т)} + 2Na_2SO_3S = Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaI$

$AgI(т) + 2SO_3S^{2-} = [Ag(SO_3S)_2]^{3-} + I^-$

$K_c = ?$

Соединения серебра(I)

6. Окислительно-востановительные свойства

Реакция серебряного зеркала

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + C_6H_{12}O_6 + 2H_2O =$$

реактив Толленса глюкоза

$$= 2Ag\downarrow + 3NH_3 \cdot H_2O + (NH_4)C_6H_{11}O_7$$

глюконат аммония

Ч/Б-фотография

1. Засветка фоточувствительного слоя:

$$2AgBr\ (т) \xrightarrow{h\nu} 2Ag + Br_2$$

(почернение)

2. Проявление:

$$2AgBr\ (т) + o\text{-}C_6H_4(OH)_2 + 2OH^- = Ag + o\text{-}C_6H_4(O)_2 + 2Br^- + 2H_2O$$

гидрохинон хинон

(появление негативного изображения)

3. Закрепление (фиксация):

$$AgBr\ (т) + 2SO_3S^{2-} = [Ag(SO_3S)_2]^{3-} + Br^-$$

(удаление фоточувствительного слоя)