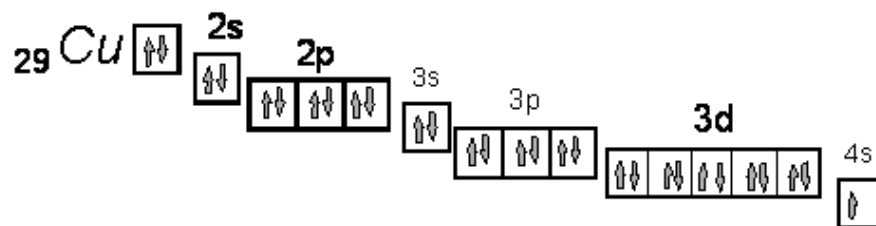


Елементи побічної підгрупи I групи (підгрупи Купруму)

Загальна характеристика елементів підгрупи Купруму

До побічної підгрупи I групи належать елементи Cu, Ag і Au. Кожен з них у своєму періоді є останнім d-елементом. Тобто, на електронному рівні (n-1) d у елементів підгрупи Купруму повинно знаходитися по дев'ять електронів. Але оскільки цей рівень близький до завершення, то енергетично вигіднішим є перехід одного з s-електронів зовнішнього шару на (n-1) d-рівень.

Атоми Cu, Ag і Au на зовнішньому електронному рівні містять по одному електрону, а на передостанньому – по 18 електронів ($s^2p^6d^{10}$).



При збудженні атомів Cu, Ag і Au в утворенні хімічного зв'язку можуть брати участь, крім s-електронів, один або два d-електрони передостаннього електронного шару.

Відповідно до цього елементи підгрупи Купруму виявляють ступені окиснення не тільки +1, але й +2 і +3.

Для Купруму найхарактернішим є ступінь окиснення +2, для Аргентуму +1, для Ауруму +3 і навіть +5.

Добування міді і властивості сполук Купруму

- Вміст Купруму у земній корі становить $4,7 \cdot 10^{-3} \%$.
- Купрум трапляється як у зв'язаному, так і у вільному стані.
- З природних сполук Купруму найбільше значення мають мінерали: мідний колчедан (халькопірит) – CuFeS_2 ; мідний блиск – Cu_2S ; куприт – Cu_2O ;
- Купрум входить до складу живих організмів. До 0,001% Cu виявлено у кістках і зубах тварин. Добрива, що містять Купрум, сприяють росту рослин.

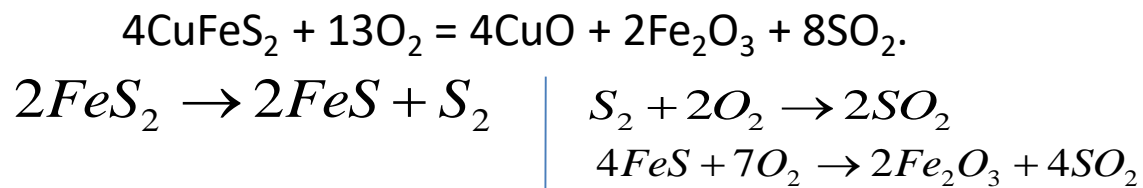
Кристалічні основні карбонати трапляються в природі у вигляді дуже красивих мінералів: зеленого малахіту $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ або $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ і синього лазуриту $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.



Мідь добувають із сульфідних руд пірометалургійним способом.

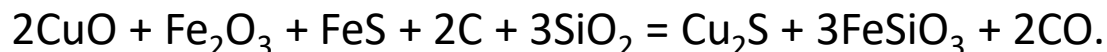
Цей процес включає такі операції: *випалювання, плавлення, конвертування, вогняне і електролітичне рафінування.*

Спочатку концентрат мідної сульфідної руди випалюють у механічних печах, при цьому частина сульфіду феруму окиснюється:



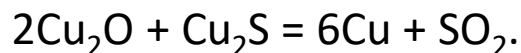
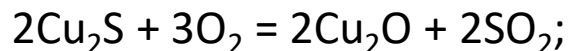
Потім отримують сульфід купруму (I).

При цьому до отриманої при випалюванні суміші оксидів купруму (II) і феруму (III) та сульфіду феруму (II) додають кокс і пісок для утворення шлаку:



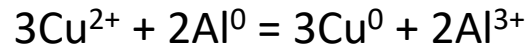
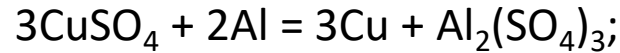
Основний продукт плавлення, в якому міститься весь Купрум, подають у конвертер. Туди ж додають кварцовий пісок і крізь усю масу під тиском продувають повітря, при цьому у шлак переходять рештки заліза.

При конвертерному плавленні відбуваються такі реакції:



Отримана таким способом мідь називається чорною. Її ступінь чистоти становить 95–97%.

Відновленням міді з розчинів солей з допомогою цинку, заліза або алюмінію, отримують порошкоподібну мідь (червоного кольору), наприклад:



Фізичні властивості та застосування

- ❖ Мідь – метал червоного кольору, плавиться за температури 1083 °С, кипить – при 2877 °С.
- ❖ Чиста мідь досить м'яка, легко піддається прокатуванню у тонкі листи або витягується у дріт. Домішки підвищують її твердість. Мідь має дуже високу тепло- і електропровідність, тому її широко застосовують в електротехніці для виготовлення дротів і кабелів.
- ❖ Широке застосування мають сплави на основі міді, з них найважливішими є латуні (сплави міді з 20-30% цинку та іншими металами) і бронзи (сплави міді з оловом, берилієм, алюмінієм та іншими металами) та мідно-нікелеві сплави. Всі сплави міді мають високу стійкість проти атмосферної корозії.

Хімічні властивості.

У сполуках Купрум проявляє ступені окиснення +1 і +2, але характернішим є ступінь окиснення +2.

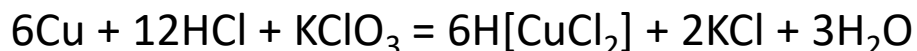
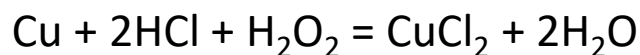
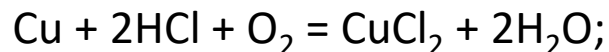
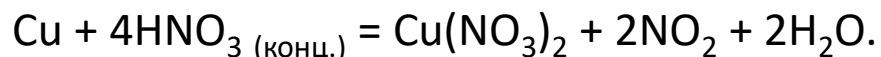
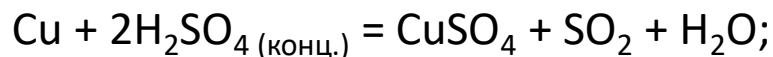
Мідь – малоактивний метал, у ряду електрохімічних потенціалів він стоїть після водню, тому мідь не витісняє водень із розведених розчинів кислот.

Мідь розчиняється лише в кислотах–окисниках. Причому з сульфатною кислотою мідь реагує з утворенням різних продуктів, в залежності від умов:

- концентрована холодна сульфатна кислота

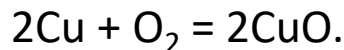


- концентрована гаряча сульфатна кислота

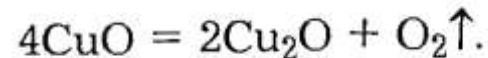


При 20°C і у відсутності вологи і діоксиду вуглецю, мідь не реагує з киснем повітря, в присутності вологи, карбон(II) оксиду та інших компонентів повітря, з плином часу, на поверхні виробів з міді і її сплавів утворюється патина (італ. patina) зеленого кольору.

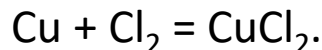
- При нагріванні до 400-500 °С мідь окиснюється повністю до оксиду купруму (II) чорного кольору:



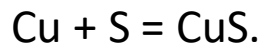
- CuO при нагріванні до температури понад 1100 °С розкладається на оксид купруму (I) червоного кольору Cu₂O і вільний кисень.



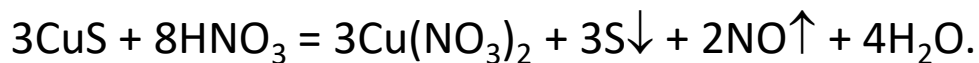
- З воднем мідь безпосередньо не взаємодіє.
- З сухим хлором на холоді мідь не реагує, проте за наявності вологи реакція відбувається досить енергійно:



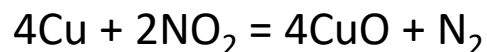
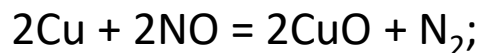
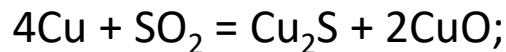
- При нагріванні мідь досить енергійно реагує з сіркою:



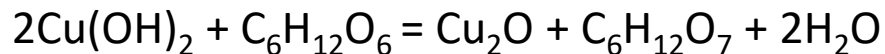
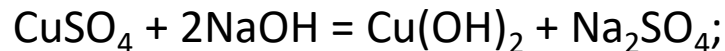
Сульфід купруму (II) не розчиняється у розведених розчинах кислот, але розчиняється при нагріванні у 2 н. розчині HNO₃:



- Мідь реагує з оксидами неметалів (при температурах 500-800°С):

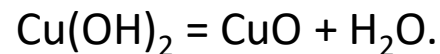
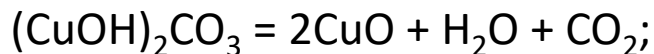


- Оксид купруму (I) червоного кольору можна добути, добавляючи до розчину CuSO_4 луг і відновник (альдегіди, глюкозу, гідразин, гідроксиламін) при нагріванні:

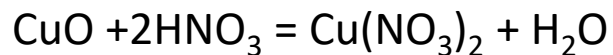
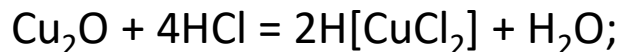


Глюконова кислота

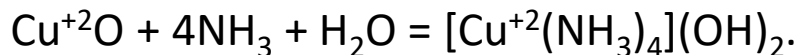
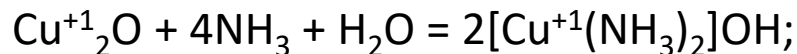
- Оксид купруму (II) можна добути термічним розкладанням малахіту (основного карбонату купруму) або гідроксиду купруму (II):



Оксиди купруму (I) і купруму (II) у воді не розчиняються, але розчиняються у кислотах з утворенням солей купруму (I) і купруму (II).



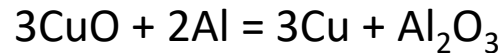
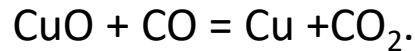
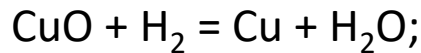
Оскільки для Купруму дуже стійкими є амінокомплекси, то Cu_2O і CuO легко розчиняються у водних розчинах аміаку:



Оксид купруму (II) має основні властивості, реагує з кислотами і кислотними оксидами:

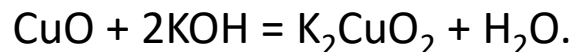


При нагріванні CuO може бути легко відновлений до металевої міді за допомогою водню, монооксиду карбону або алюмінію:

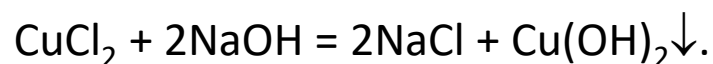


CuO використовують у виробництві скла (мідно-рубінове скло) та емалей як зелений і синій барвник, а також як окисник в органічному синтезі і в медицині.

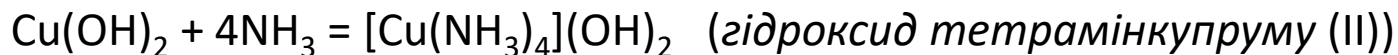
При сплавленні CuO з лугами, з основними оксидами утворюються темно-сині купрати складу Me^+CuO_2 :



При дії лугів на розчини солей купруму (II) осаджується синій гідроксид купруму (II):

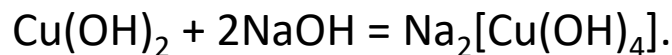


При дії аміаку на солі купруму (II) спочатку в осад випадає $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який потім розчиняється з утворенням аміакату купруму (II) волошкового кольору:

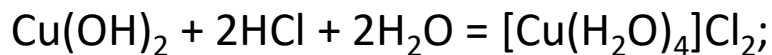


Амікат купруму (II) має інтенсивний синій колір, тому ця реакція застосовується в аналітичній хімії для виявлення невеликих кількостей іонів Cu^{2+} в розчині.

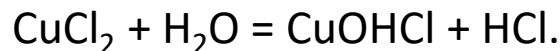
Гідроксид купруму (II) – це слабка основа, що виявляє також слабкі амфотерні властивості: вона легко розчиняється в кислотах, в концентрованих розчинах лугів – дуже погано. У першому випадку утворюються розчини солей купруму (II), а в другому – гідроксокупрати:



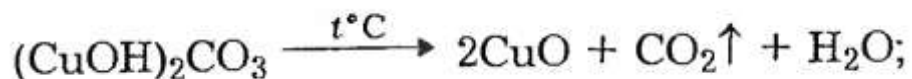
а також у розчинах кислот:



- Всі розчинні солі купруму (II), як солі слабкої основи, сильно гідролізують. Розчини солей купруму (II) мають кислу реакцію середовища.



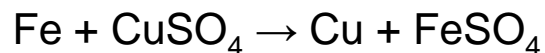
- Із слабкими кислотами Купрум утворює основні солі.



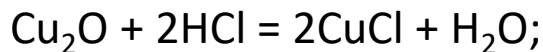
- При дії відновників, солі купруму (II) у кислому розчині здатні відновлюватися до солей купруму (I):



Оскільки мідь малоактивний метал, з розчинів купрум сульфату вона може бути витіснена більшістю інших металів, наприклад залізом :



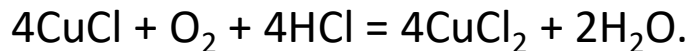
- Оксид купруму (I) володіє лише основними властивостями. При розчиненні його у галогеноводневих кислотах утворюються солі купруму (I):



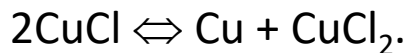
- а при розчиненні у оксигеновмісних кислотах – солі купруму (II) і вільна мідь:



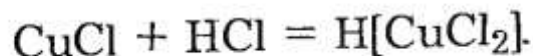
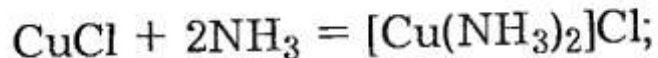
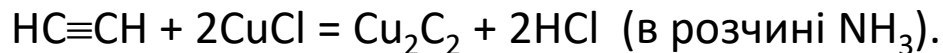
- Стійкими сполуками купруму (I) є, як правило, або нерозчинні (Cu_2O , Cu_2S) або комплексні ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ та ін.).
- Розчинні солі купруму (I) у водних розчинах легко окиснюються киснем повітря:



- Для похідних купруму (I) характерні реакції диспропорціонування:



- Аміачні розчини солей купруму (I) здатні реагувати з ацетиленом, утворюючи ацетиленід купруму:



Добування срібла і властивості сполук Аргентуму

Основна кількість Аргентуму знаходиться у вигляді сульфідних мінералів:

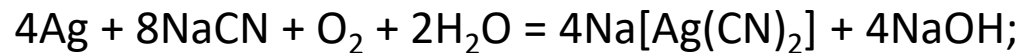
аргентит – Ag_2S ;

піраргірит (тіоантимонат аргентуму (III)) – Ag_3SbS_3 ,

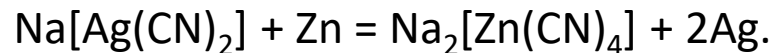
прустит (тіоарсенат аргентуму (III)) – Ag_3AsS_3 .

Більшу частину срібла добувають пірометалургійним способом під час переробки руд, що містять невелику кількість Аргентуму.

Гідрометалургійний спосіб застосовують рідше. Для вилучення срібла з руд та відходів інших виробництв сировину спочатку піддають випалюванню з NaCl , а потім діють на подрібнену масу розчином NaCN (за доступу повітря):



Після фільтрування срібло витісняють з ціанідного розчину за допомогою цинкового порошку:

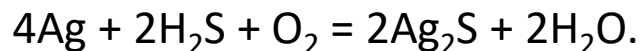


Хімічні властивості.

Найстійкішим ступенем окиснення для Аргентуму є +1, сполуки Аргентуму у ступенях окиснення +2 і +3 нестійкі.

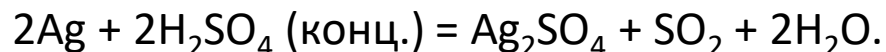
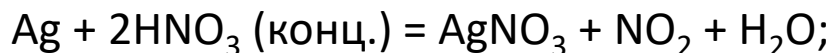
Срібло – малоактивний метал, в атмосфері кисню не окиснюється навіть при нагріванні.

Під впливом сірководню, який завжди є у повітрі, на поверхні срібла утворюється чорний наліт сульфід аргентуму Ag_2S , внаслідок чого срібні вироби чорніють:

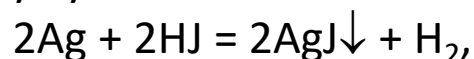


Оскільки срібло в електрохімічному ряду напруг стоїть після водню, то воно не витісняє водень з розчинів кислот-неокисників.

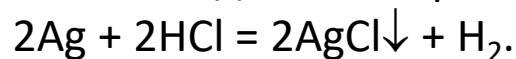
Срібло розчиняється в нітратній та концентрованій сульфатній кислотах:



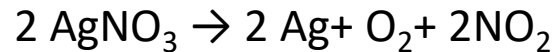
Проте срібло витісняє водень з йодоводневої кислоти, утворюючи малорозчинний йодид аргентуму:



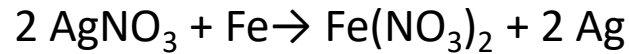
а за високої температури може взаємодіяти з хлороводнем:



- При контакті срібла з водою, що містить розчинений кисень, воно в дуже незначних кількостях переходить в розчин. Іони аргентуму гальмують розмноження мікроорганізмів, тому вода, що певний час зберігається в срібному посуді, стає стерильною.
- Більшість солей аргентуму малорозчинні у воді.
- Найпоширенішою сіллю аргентуму є розчинний нітрат AgNO_3 . При нагріванні легко розкладається:



Оскільки срібло стоїть в ряді активності металів після водню, то воно легко витісняється активнішими металами, наприклад залізом.



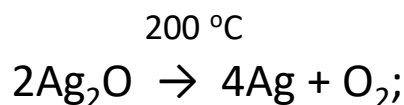
- При дії лугів на розчин нітрату аргентуму випадає бурий осад оксиду аргентуму Ag_2O , хоча теоретично мав би утворюватись гідроксид аргентуму:



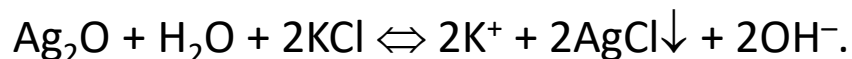
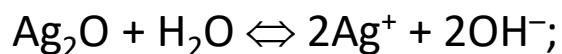
- Випадання осаду Ag_2O зумовлено тим, що гідроксид аргентуму AgOH може існувати лише у дуже розведених розчинах, під час виділення він розкладається на Ag_2O і H_2O .



- Оксид срібла дещо розчинний у воді (0,01 г/л за температури 20 °С), розчин має лужну реакцію. Очевидно, в розчині є молекули гідроксиду срібла AgOH , що є сильною основою.
- Оксид срібла поступово чорніє на світлі, розкладаючись на прості речовини. При нагріванні ця реакція відбувається активніше:



- Солі срібла (I) не гідролізують. Якщо до розчину додати сіль галогену, з якою сріблом утворює нерозчинну сполуку, то кількість лугу у воді зростає:



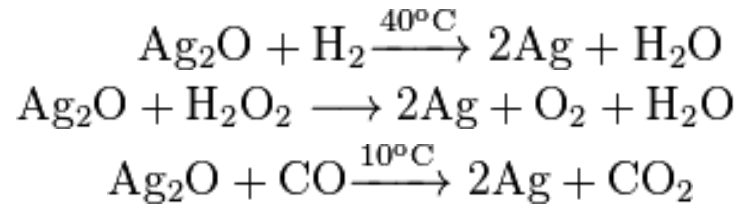
- Ag_2O добре розчиняється у розчинах аміаку з утворенням сильної комплексної основи:



- Сполука $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ значно стійкіша, ніж AgOH , і за силою наближається до лугів.
- Гідроксид діаміносрібла з часом розкладається з утворенням іміду срібла, який може легко детонувати:



В суспензіях оксид срібла здатний відновлюватися до металу під дією водню, пероксиду водню, оксиду вуглецю CO:

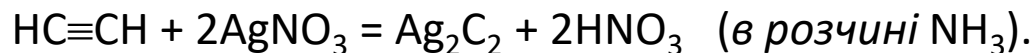


Ag₂O взаємодіє із розчинами ціанідів та амоніаку утворюючи координаційні сполуки в яких атом Срібла утримує два ліганди:

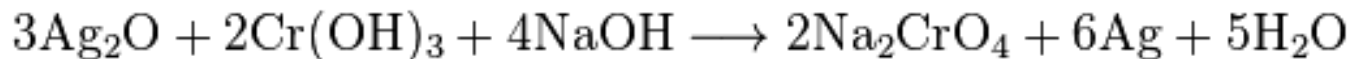


Цією реакцією користуються при вилученні срібла із руд.

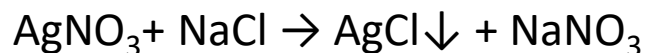
- Аміачні розчини солей срібла взаємодіють з ацетиленом (етином), утворюючи нерозчинний ацетиленід:



Оксид срібла є активним окисником по відношенню до сполук хрому, альдегідів, галогенопохідних вуглеводнів



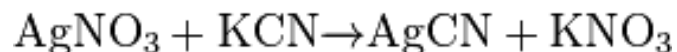
- Крім оксиду арґентуму (I) Ag_2O , відомі також оксиди AgO і Ag_2O_3 . Оксид Ag_2O – бурого кольору, AgO і Ag_2O_3 – чорного; добути їх можна лише непрямим методом.
- Всі оксиди арґентуму солетворні. Кислотно-основна природа їх визначається загальним правилом: Ag_2O основний, AgO і Ag_2O_3 – амфотерні, але від AgO до Ag_2O_3 посилюється кислотна функція.
- Під час нагрівання срібла з галогенами утворюються галогеніди. Галогеніди арґентуму, за винятком AgF , у воді не розчинні. Хлорид арґентуму має білий колір, бромід – блідо-жовтий, фторид і йодид – жовтий.
- Хлорид арґентуму утворюється у вигляді білого сирнистого осаду при дії солей хлороводню на розчинні солі Ag^+ .



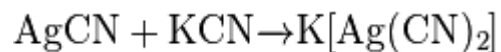
- AgCl не розчиняється у воді і кислотах, але добре розчиняється у аміаку з утворенням розчинного, досить стійкого комплексного іона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



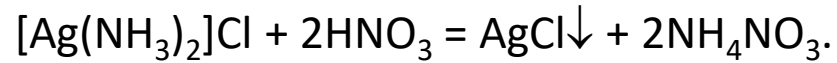
При дії ціаніду калію на нітрат арґентума утворюється білий порошок ціаніду арґентума (I)



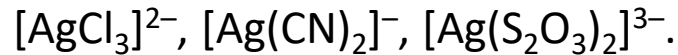
Він не розчинний у воді, але легко розчиняється в надлишку розчину ціаністих солей з утворенням комплексних ціанідів



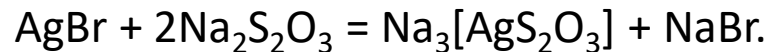
- Під дією кислот аміакат аргентуму руйнується з утворенням стійкішого, порівняно з $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, комплексного іона NH_4^+ :



- AgCl при нагріванні також добре розчиняється у концентрованому розчині хлоридної кислоти та в концентрованих розчинах хлоридів лужних металів, ціаніду калію і тіосульфату натрію. Розчинність AgCl зумовлена утворенням таких комплексних іонів:



- Бромід аргентуму AgBr не розчиняється у воді, погано розчиняється у аміаку, але добре у ціаніді калію і тіосульфаті натрію з утворенням аналогічних комплексів.



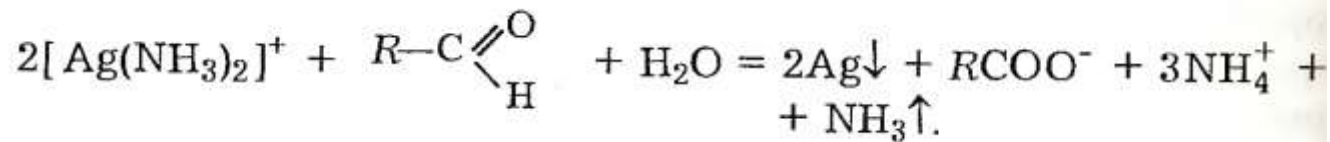
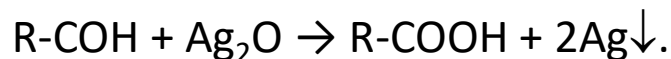
- Йодид аргентуму AgI не розчиняється в аміаку, але розчиняється в ціаніді калію і тіосульфаті натрію.
- Галогеніди аргентуму на світлі розкладаються з виділенням вільного срібла. Світлочутливість галогенідів аргентуму використовується для приготування світлочутливих емульсій.

Найлегше срібло сполучається з сіркою.

Найстійкішою сполукою Аргентуму є сульфід аргентуму (I) Ag_2S . Сульфід аргентуму розчиняється в нітратній кислоті при нагріванні:



Сполуки Аргентуму легко відновлюються до вільного металу. За певних умов срібло виділяється у вигляді блискучого металу, що міцно закріплюється на поверхні реакційного посуду. В цьому полягає процес сріблення скла. Як відновники беруть різні органічні сполуки, зокрема формальдегід:



Золото трапляється у природі майже виключно у самородному стані у вигляді дрібних зерен, вкраплених у кварц. Золото, так само як і срібло, зустрічається у поліметалічних рудах. З природних сполук Ауруму найбільш відомий *калаверит* AuTe_2 .

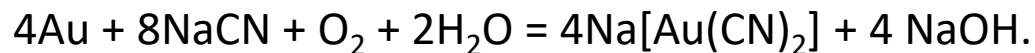
Добування.

Із золотих розсипів цей метал добувають відмиванням від пустої породи. Метод добування золота відмиванням ґрунтується на великій відмінності в густині Au і SiO_2 .

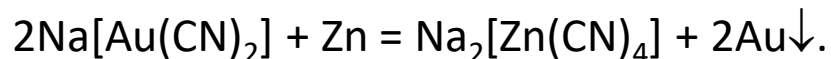
Золото 19300 кг/м^3 , пісок 1500 кг/м^3

Досить часто відмивання здійснюють одночасно з амальгамуванням. Золото переводять в амальгаму (розчин Au в Hg), що дає змогу легко відділити його спочатку від пустої породи, а потім і від ртуті (відгонкою останньої).

Широке застосування також має хімічний ціанідний метод вилучення золота із золотоносного піску, в якому вміст Au в середньому становить 2–4 г/т. Цей метод ґрунтується на розчиненні золота в розчині ціаніду калію або натрію, внаслідок чого утворюється розчинний ціанідний комплекс:



Із добутого розчину золото витісняють цинком:



Хімічні властивості.

○ З хімічної точки зору золото – малоактивний метал, через пасивність його називають благородним (як і срібло). Золото не окиснюється на повітрі навіть за сильного нагрівання. В підгрупі Купруму золото є найпасивнішим металом.

○ У сполуках Аурум може виявляти ступені окиснення +1, +2 +3; найменш характерний для нього СО +2, найбільш характерний СО +3. Добуто також сполуки Ауруму, в яких його ступінь окиснення +5, наприклад $\text{Cs}[\text{Au}^{+5}\text{F}_6]$.

○ Кислоти не діють на золото, навіть концентрована нітратна кислота не розчиняє золото. Його можна розчинити лише у гарячому концентрованому розчині селенатної кислоти H_2SeO_4 або в царській горілці (суміш HNO_3 і HCl). Розчинення відбувається за рахунок окиснення золота і утворення аніонного комплексу $[\text{AuCl}_4]^-$:

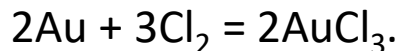


○ При розчиненні золота в гарячому концентрованому розчині H_2SeO_4 утворюється комплексна диселенатоауратна кислота $\text{H}[\text{Au}(\text{SeO}_4)_2]$.

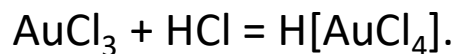
○ Відомі оксиди Ауруму: сіро-фіолетовий Au_2O , темно-зелений AuO і темно-коричневий Au_2O_3 . Добути їх можна тільки непрямими способами.

○ Добуто сполуки, які погано розчиняються у воді $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (жовтого кольору) і $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (зеленого кольору).

- Для Ауруму більш характерним є утворення тригалогенідів: AuCl_3 , AuBr_3 і AuI_3 , з них найстійкішим є трихлорид ауруму. Крім AuCl_3 добуто AuCl_2 при дії сухого хлору на порошок металу. Однак за надлишку хлору завжди утворюється AuCl_3 .

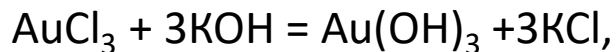


- Галогеніди, оксид і гідроксид ауруму (III) – типові амфотерні сполуки, в яких переважають кислотні властивості.
- Значно стійкішими, ніж прості галогеніди, є комплексні солі Ауруму. Так, AuI_3 легко розкладається, а за цих самих умов комплексна сіль $\text{K}[\text{AuI}_4]$ стійка.
- При дії галогеноводнів на тригалогеніди ауруму утворюються досить сильні тетрагалогеноауратні кислоти типу $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

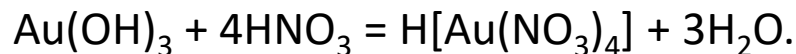
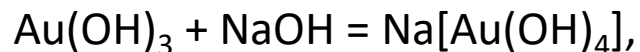


Ця кислота відома у вигляді кристалогідрату $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ під назвою “золота кислота” : її добувають випарюванням розчину золота у царській горілці.

- При дії лугів на розчини AuCl_3 та $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ утворюється бурий осад гідроксиду ауруму (III):



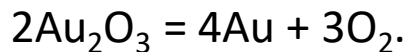
$\text{Au}(\text{OH})_3$ – амфотерний гідроксид, розчинний у кислотах і лугах з утворенням відповідних аніонних комплексів:



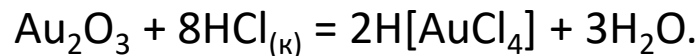
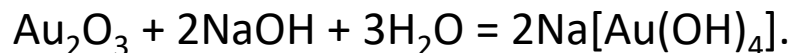
При обережному нагріванні $\text{Au}(\text{OH})_3$ до 140 -150 °С утворюється оксид Au_2O_3 :



Якщо нагрівати оксид Au_2O_3 , то він у свою чергу розкладається:



Оксид ауруму (III), як і відповідний йому гідроксид, має амфотерні властивості:



Для Ауруму мало характерні сполуки зі ступенем окиснення +1. При нагріванні AuCl_3 до $185\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється хлорид ауруму (I) AuCl :



Сполуки ауруму (I) – нестійкі. Процес комплексоутворення призводить до їх стабілізації:



Сполуки ауруму (III) – окисники. При взаємодії Au^{3+} та I^- у водному розчині утворюється AuI :

