

## Лекція за темою «Елементи I B групи»

### Загальна характеристика елементів I B групи

До елементів I B групи періодичної системи належать Купрум Cu, Аргентум Ag та Аурум Au. Хоча усі вони є передостанніми *d*-елементами у своєму періоді, атоми їх містять на *d*-підрівні не 9, а 10 електронів; їх загальна валентна конфігурація  $(n-1)d^{10}ns^1$ .

Подібно до елементів I A групи Купрум, Аргентум та Аурум мають по одному електрону на *s*-підрівні зовнішнього шару, але вони мало схожі на лужні метали.

#### Характеристика простих речовин елементів I B групи

	Cu	Ag	Au
Вміст у земній корі, мас. частка, %	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Відносна атомна маса	63,62	107,87	196,97
Валентні електрони	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Металічний радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радіус іона $E^+$ , нм	0,098	0,113	0,137
Енергія іонізації, eV			
$E^0 \rightarrow E^+$	7,73	7,58	9,23
$E^+ \rightarrow E^{2+}$	20,29	21,49	20,5
$E^{2+} \rightarrow E^{3+}$	36,83	34,82	43,5
Відносна електронегативність	2,0	1,9	2,4
Густина, г/см <sup>3</sup>	8,94	10,5	19,32
Температура плавлення, °C	1083	960,8	1063
Стандартний електродний потенціал, В	+0,34 (Cu <sup>2+</sup> /Cu)	+0,799 (Ag <sup>+</sup> /Ag)	+1,42 (Au <sup>+</sup> /Au)

Мала хімічна активність елементів підгрупи Купруму пояснюється ефектом проникнення зовнішнього *ns*-електрона під екран  $(n-1)d^{10}$ -оболонки. Внаслідок цього порівняно з лужними металами вони характеризуються набагато більшим значенням першого потенціалу іонізації, відносної електронегативності.

Завдяки наявності одного *s*-електрона у зовнішньому шарі ці елементи мають характерний ступінь окиснення +1. У зв'язку з тим, що відносно легко відбувається збудження та перехід електронів із *d*- на *s*-підрівень, елементи підгрупи Купруму можуть утворювати сполуки у ступенях окиснення +2 та +3.

Для Аргентуму найбільш характерний ступінь окиснення +1, для Купруму +2, для Ауруму +3. Усі вони мають яскраво виражену здатність до комплексоутворення.

Як і для більшості *d*-елементів, із збільшенням ступеня окиснення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає. Залежно від ступеня окиснення елементів їх координаційні числа у комплексах змінюються від 2 до 6.

## Поширення в природі та одержання металів підгрупи Купруму

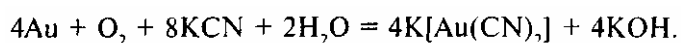
Усі елементи ІВ групи належать до малопоширених у земній корі. Вони існують як у вільному стані, так і у вигляді сполук. **Купрум** найчастіше знаходиться у природі у формі сульфідів ( $\text{Cu}_2\text{S}$  — *мідний блиск*,  $\text{CuFeS}_2$  — *мідний колчедан*) та оксигеновмісних сполук ( $\text{Cu}_2\text{O}$  — *куприт*,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  — *малахіт*). Крім *аргентиту*  $\text{Ag}_2\text{S}$  **Аргентум** міститься в поліметалічних рудах. **Аурум** також є у домішках полі-металічних руд, але в основному у природі воно знаходиться в самородному стані.

**З кисневмісних руд мідь безпосередньо відновлюють вугіллям (коксом), а сульфідні руди перш за все випалюють на повітрі.** До утвореного при цьому рідкого шлаку, який містить  $\text{Cu}_2\text{S}$ , додають флюс та продувають повітрям. Внаслідок цього відбувається вигорання сірки та виділення металічної міді. «Бороновану» мідь очищають електролізом.

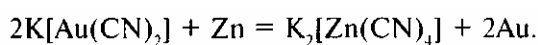
При одержанні міді гідрометалургічним способом руду спочатку обробляють сірчаною кислотою, потім виділяють мідь шляхом електролізу.

**Срібло одержують при переробці поліметалічних (Ag, Pb, Zn) сульфідних руд.** Після їх випалювання срібло міститься у розплаві цинку. У розплаві срібло та цинк знаходяться над свинцем. Із суміші срібла та цинку останній відганяють ( $t_{\text{кип}} \text{Zn} = +906 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а свинець видаляють у вигляді оксиду. Одержане срібло очищають електролізом.

**Із золотовмісних руд золото переважно одержують хімічним способом.** Для цього золото від пустої породи відділяють промиванням водою, а потім його розчиняють у ртуті або у розчині калій ціаніду в присутності кисню. Внаслідок цього утворюється комплексна сіль калій диціаноаурат (І):



З одержаного розчину золото відновлюють цинком:

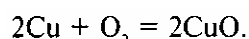


## Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Мідь, срібло та золото м'які блискучі метали. Мідь має червоний колір, срібло — сріблясто-білий, золото — жовтий. Усі ці метали дуже пластичні.

Металічні пластинки можна прокатати до товщини  $10^{-4}$  мм. Срібло має найвищу серед металів теплопровідність та електропровідність. На цьому засновано його використання у приладобудуванні. Хімічна активність міді та її аналогів невелика і в ряді Cu—Ag—Au швидко зменшується.

**З киснем** реагує лише мідь. При нагріванні міді до 400-500 °С у присутності кисню утворюється CuO:

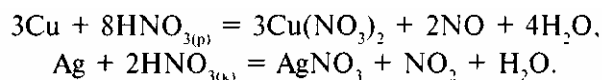


При нагріванні вище 1100 °С CuO розкладається на Cu<sub>2</sub>O та O<sub>2</sub>. Благородні метали Ag та Au не окиснюються киснем навіть при нагріванні.

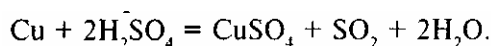
Хоча мідь малоактивна, але у **вологодому повітрі** вона поступово вкривається зеленою плівкою купрум (II) гідроксокарбонату (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

При нагріванні Cu та Ag **реагують з сіркою**, утворюючи Cu<sub>2</sub>S та Ag<sub>2</sub>S. При нагріванні з **хлором** утворюються вищі хлориди CuCl<sub>2</sub>, AgCl<sub>2</sub>, AuCl<sub>3</sub>.

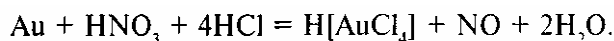
В електрохімічному ряді напруг Cu, Ag та Au розміщені за воднем, тому **не витісняють водень з розчинів кислот-неокисників**. Мідь та срібло легко розчиняються в **нітратній кислоті**:



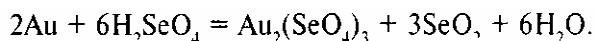
Продуктом відновлення **концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при реакції з міддю та сріблом** є SO<sub>2</sub>, наприклад:



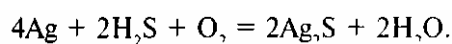
**Золото** в HNO<sub>3</sub> не розчиняється, але взаємодіє з «царською водкою»:



**Золото** легко розчиняється у гарячій концентрованій H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>:

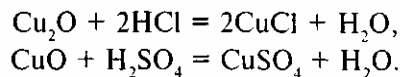


**Срібло** має велику спорідненість до сірки та, незважаючи на те, що у ряді напруг воно розміщене за воднем, у присутності кисню повітря реагує з сірководнем з утворенням сульфідів срібла Ag<sub>2</sub>S (вироби із срібла на повітрі, в якому є незначні домішки сірководню, темніють):

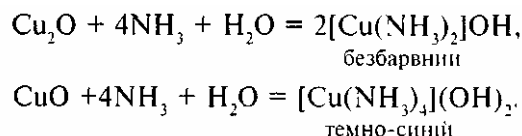


### Сполуки Купруму

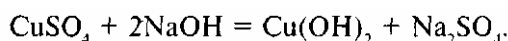
З киснем мідь утворює два нерозчинні у воді **оксиди**: червоний Cu<sub>2</sub>O та чорний CuO. Вони **реагують з кислотами** з утворенням солей Cu (I) та Cu (II):



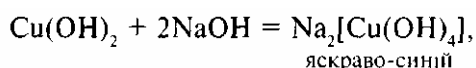
Оксиди Купруму (I) та Купруму (II) легко розчиняються у водному розчині  $\text{NH}_3$ :



При дії лугів на розчини солей Cu (II) утворюється купрум (II) гідроксид блакитного кольору:



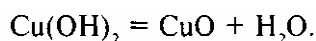
Купрум (II) гідроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — слабка основа, яка невеликою мірою виявляє амфотерні властивості — вона розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням тетрагідроксокупрат(II)-іонів:



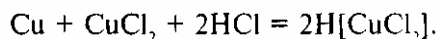
а також у розчинах кислот:



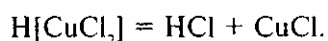
При нагріванні  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  легко розкладається:



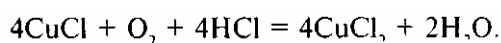
Для одержання білого малорозчинного у воді купрум (I) хлориду  $\text{CuCl}$  нагрівають суміш  $\text{CuCl}_2$ , концентрованої  $\text{HCl}$  та порошкоподібної міді (для створення відновного середовища):



При розведенні водою комплекс руйнується і  $\text{CuCl}$  випадає в осад:



Купрум (I) хлорид малостійкий, проявляє відновні властивості, тому легко окиснюється киснем повітря до  $\text{CuCl}_2$ :

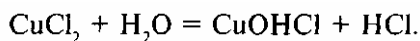


У водному розчині катіон Купруму (II) утворює катіон гексааквакупруму (II) синьо-зеленого кольору,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Катіон Купруму (II) утворює велику кількість солей. Найчастіше на практиці застосовують синій  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — мідний купорос.

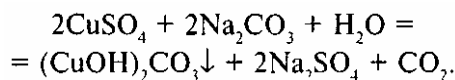
При нагріванні мідний купорос втрачає воду. Безводний  $\text{CuSO}_4$  безбарвний.

Гідроліз солей Купруму (II) супроводжується утворенням малорозчинних у воді

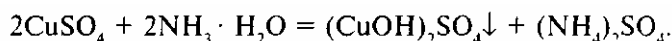
основних солей:



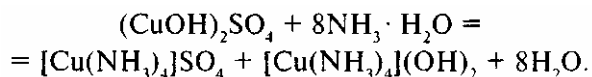
Дією на розчини, які містять солі Купруму (II), карбонатів лужних металічних елементів утворюється зеленувато-блакитний осад основного карбонату Купруму (II):



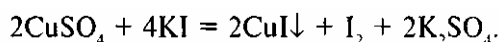
При взаємодії розчину купрум (II) сульфату з гідратом амоніаку утворюється блакитний осад купрум (II) гідроксосульфату:



Під дією надлишку амоніаку утворюється катіон тетраамінкупруму (II); інтенсивного синього кольору:



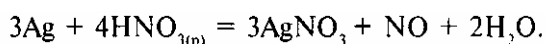
Солі Купруму (II) мають окиснювальні властивості. Так, при додаванні до розчину  $\text{CuSO}_4$  калій йодиду виділяється йод та білий осад купрум (I) йодиду:



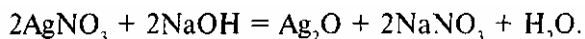
Окиснення  $\text{CuI}$  на повітрі не відбувається внаслідок дуже малої величини його добутку розчинності.

### Сполуки Аргентуму

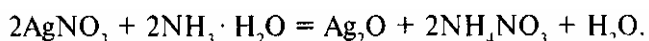
Для одержання більшості сполук Аргентуму використовують аргентум (I) нітрат  $\text{AgNO}_3$ , який добувають розчиненням срібла в нітратній кислоті:



При дії лугів на  $\text{AgNO}_3$  випадає бурий осад аргентум (I) оксиду  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



Утворення аргентум (I) оксиду  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а не гідроксиду  $\text{AgOH}$  обумовлено тим, що аргентум (I) гідроксид **нестійкий і існує лише в розведеному розчині**. При спробі його виділення він розкладається на  $\text{Ag}_2\text{O}$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Аргентум (I) оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  також можна одержати при додаванні амоніаку до розчину  $\text{AgNO}_3$ :

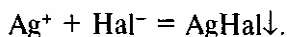


Суспензія  $\text{Ag}_2\text{O}$  у воді має лужну реакцію середовища:  $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{AgOH}.$

$\text{AgOH}$  є основою середньої сили ( $K_{\text{д}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ , тому солі  $\text{Ag}^+$  не

гідролізуються.

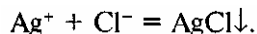
Добре розчинними **солями Аргентуму** є флуорид  $\text{AgF}$ , нітрат  $\text{AgNO}_3$ , хлорат  $\text{AgClO}_3$  та перхлорат  $\text{AgClO}_4$ . Менш розчинними — сульфат  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , ацетат  $\text{AgCH}_3\text{COO}$  та нітрид  $\text{AgNO}_2$ . Інші солі Аргентуму (I) малорозчинні у воді. До них належать ортофосфат  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , хромат  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  та галогеніди Аргентуму: хлорид  $\text{AgCl}$ , бромід  $\text{AgBr}$  та йодид  $\text{AgI}$ . Галогеніди Аргентуму (I) утворюються за обмінною реакцією:



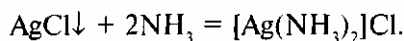
У ряді галогенідів Аргентуму (I) зі зменшенням їх різниці електронегативності зменшується ступінь йонності зв'язку, збільшується поляризованість галогенід-іонів, що приводить до поступового зменшення розчинності та поглиблення забарвлення відповідних сполук:

Властивості	$\text{AgF}$	$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$
добуток розчинності	добре розчинний	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
забарвлення	безбарвний	білий	жовтуватий	світло-жовтий

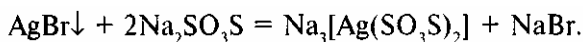
Йони Аргентуму утворюють з хлоридною кислотою та розчинними хлоридами білий сирнистий осад  $\text{AgCl}$ :



Осад легко розчиняється в розчинах амоніаку внаслідок утворення міцної комплексної сполуки тетраамінаргентум (I) хлориду:

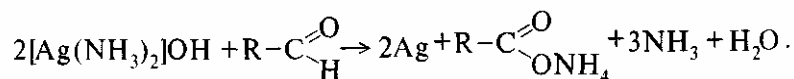


Аргентум (I) бромід  $\text{AgBr}$  чутлива до світла речовина, тому її використовують для виготовлення фотоплівки і фотопапери. Для закріплення зображення дією розчину натрій тіосульфату з плівки вилучають невикористаний аргентум (I) бромід:



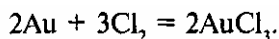
Добре розчинний натрій дитіосульфатоаргентат (I)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]$  вилучають промиванням фотоматеріалів водою.

Сполуки Аргентуму легко відновлюються. При додаванні до амоніачного розчину аргентум (I) оксиду будь-якого відновника — формальдегіду або глюкози — виділяється металічне срібло (реакція «срібного дзеркала» — якісна реакція на альдегіди):

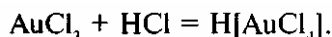


## Сполуки Ауруму

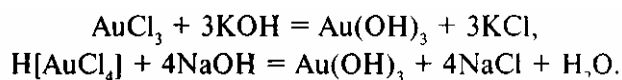
Основними вихідними речовинами для одержання інших сполук Ауруму є  $\text{AuCl}_3$  та  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ . Аурум (III) хлорид одержують нагріванням порошку  $\text{Au}$  з надлишком  $\text{Cl}_2$ :



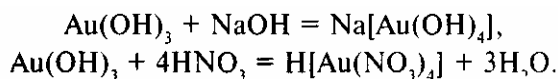
Гідроген тетрахлороаурат (III)  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  утворюється внаслідок розчинення золота в «царській водці» або взаємодією  $\text{AuCl}_3$  з хлоридною кислотою:



При дії лугів на розчини  $\text{AuCl}_3$  та  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  утворюється бурий осад аурум (III) гідроксиду:



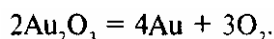
$\text{Au}(\text{OH})_3$  — амфотерний гідроксид, розчинний у кислотах і лугах з утворенням відповідних аніонних комплексів:



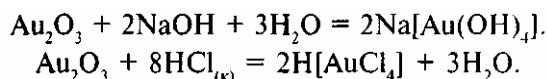
При обережному нагріванні  $\text{Au}(\text{OH})_3$  до 140-150 °С утворюється оксид  $\text{Au}_2\text{O}_3$ :



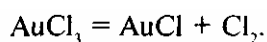
Якщо нагрівати оксид  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , то він в свою чергу розкладається:



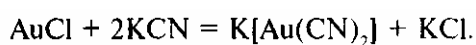
Аурум (III) оксид, як і відповідний йому гідроксид, має амфотерні властивості:



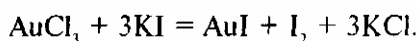
Для Ауруму малохарактерні сполуки зі ступенем окиснення +1. При нагріванні  $\text{AuCl}_3$  до 185 °С утворюється аурум (I) хлорид  $\text{AuCl}$ :



Сполуки Ауруму (I) — нестійкі. Процес комплексоутворення призводить до їх стабілізації:



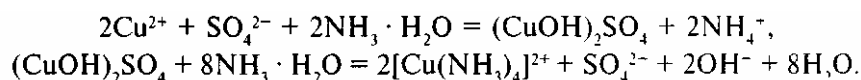
Сполуки Ауруму (III) — окисники. При взаємодії  $\text{Au}^{3+}$  та  $\text{I}^-$  у водному розчині утворюється  $\text{AuI}$ :



## Реакції якісного виявлення елементів підгрупи Купруму

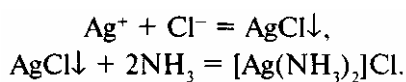
### Виявлення іонів Купруму

При додаванні амоніаку до розчинів солей Купруму (II) спочатку утворюється блакитний осад основної солі, який розчиняється в надлишку амоніаку з утворенням катіонів тетраамінкупруму (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , забарвлених в інтенсивно синій колір:



### Виявлення іонів Аргентуму

Йони Аргентуму утворюють з хлоридною кислотою та розчинними хлоридами білий сирнистий осад  $\text{AgCl}$ , який легко розчиняється в розчинах амоніаку, амоній карбонату, натрій тіосульфату, натрій (калій) ціаніду:



## Біологічна роль та використання в медицині сполук Купруму, Аргентуму і Ауруму

**Купрум** належить до життєвонеобхідних мікроелементів та відіграє важливу біологічну роль в усіх процесах, які протікають в організмі людини. Загальна масова частка купруму в органах та тканинах людини складає  $1 \cdot 10^{-4}$  %.

Як правило, в жіночому організмі Купруму більше, ніж у чоловічому. У дитячому організмі Купруму міститься у три рази більше, ніж у дорослому, що визначається більшою інтенсивністю процесу метаболізму. Найбільший вміст купруму зосереджений у жовчному міхурі та печінці.

Купрум специфічно діє на синтез гемоглобіну та утворення еритроцитів. Солі купруму позитивно впливають на ріст та розвиток організму, приймаючи участь у білковому обміні. Добова потреба в міді близько 2 мг, вона з надлишком перекривається, якщо в раціоні харчування людини є теляча печінка, хліб грубого помолу, насіння стручкових рослин. Велика кількість Купруму міститься у дріжджах.

В організмі людини купруму утворює комплексні сполуки з біологічно активними субстратами — амінокислотами та білками, сприяючи процесам кровотворення, хребтоутворення, розумовому та фізичному розвитку. Комплекси купруму з багатьма лікарськими препаратами підвищують їх фармакологічну



активність.

Купрум (II) сульфат використовують як зовнішній антисептичний, в'язучий або припікальний засіб у вигляді розчинів з масовою часткою 0,25 % в очній та урологічній практиці.

**Аргентум.** Фізіологічна та біологічна роль Аргентуму мало вивчена. Залежно від концентрації срібло здійснює в'язучу, припікальну, протизапальну та бактерицидну дію.

Аргентум (I) нітрат  $\text{AgNO}_3$  у вигляді водних розчинів з масовою часткою 1-2 % використовують як антисептичний засіб зовні для лікування очних хвороб та захворювань шкіри. Колоїдні розчини аргентуму — протаргол (комплексна сполука білка зі сріблом), коларгол (колоїдне срібло) використовують для промивання сечовивідних шляхів, в очній практиці та дерматології як в'язучі та антисептичні засоби.

Бактерицидні властивості срібла використовують для знезараження питної води.

**Аурум.** Існує розділ медицини, який вивчає методи лікування препаратами Ауруму — **хризотерапія**. Біологічна роль Ауруму вивчена недостатньо. Ще у середньовіччі було відомо, що Ауруму проявляє цілющі властивості при лікуванні прокази. Пізніше було встановлено, що ціаніди Ауруму зменшують ріст туберкульозних паличок та інших патогенних організмів. У зв'язку з тим, що сполуки Ауруму (III) є сильними окисниками, їх не використовують у сучасній хризотерапії. Похідні Au (I) нестійкі у водних розчинах. Для їх стабілізації використовують комплекси, які містять сульфуровмісні та фосфоровмісні ліганди. Так, препарат кризаніл -  $(\text{Au-S-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$  застосовують для лікування кісткового туберкульозу. Усі сірковмісні препарати Ауруму проявляють лікарську дію при введенні внутрішньом'язово.

Фосфоровмісні препарати Ауруму менш токсичні, ніж тіолові комплекси Ауруму (I). Вони виявилися активними протиартритними засобами. Оскільки ці сполуки добре всмоктуються у шлунку, їх можна застосовувати у вигляді таблеток. Оскільки препарати золота накопичуються у печінці та нирках, при наявності функціональних захворювань цих органів хризотерапія протипоказана.