

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»  
Институт химии

Авторы-составители  
Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

**МЕДЬ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ**

(учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки  
«Педагогическое образование»)

Саратов 2017

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

Медь и ее соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование». – Саратов, [Электронный ресурс], 2017. –53 с.

Настоящее пособие составлено коллективом преподавателей кафедры общей и неорганической химии в соответствии с программой курса «Общая и неорганическая химия» для студентов, обучающихся по направлению «Педагогическое образование» и предназначено для студентов 2 курса Института химии СГУ. 3 семестр 2 курса обучения студентов по «Общей и неорганической химии» посвящен изучению металлов и их соединений.

Учебное пособие содержит сведения о свойствах меди и ее важнейших соединениях, способах их получения и применения. Приведено большое число уравнений химических реакций с участием меди и ее соединений, а также примеры решения задач с использованием полученных знаний.

Пособие содержит данные из истории изучения химии меди и ее соединений. Приведены фотографии меди и ее соединений, а также минералов на основе соединений меди

В пособии приведены тестовые задания, которые помогут проверить степень освоения изучаемого материала. Данные, представленные в пособии, пригодятся при выполнении лабораторной работы, подготовке к зачету и экзамену.

Пособие может быть полезным и для студентов других направлений обучения, а также для учащихся лицеев и колледжей с углубленным изучением химии.

Авторы будут искренне благодарны всем, кто сочтет необходимым сделать замечания и высказать мнение о предлагаемом вниманию читателей учебно-методическом пособии. Они учтут их в своей дальнейшей работе.

Рекомендуют к печати  
кафедра общей и неорганической химии  
Института химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент  
доцент кафедры общей и неорганической химии  
к.х.н. Захарова Т.В.

## **КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ И НАХОЖДЕНИЕ МЕДИ В ПРИРОДЕ**

Латинское название *cyprium* произошло от названия острова Кипр, где уже в III в. до н.э. существовали медные рудники и производилась выплавка меди. Медь известна с глубокой древности в чистом виде и как сплав с оловом – бронза. По-видимому, в доисторическое время человеку случайно удалось получить этот сплав, более легкоплавкий и лучше поддающийся обработке, чем сама медь. Медь изредка встречается в самородном виде (рис. 1), самый крупный из найденных самородков весил 420 т.



Рис. 1. Самородок чистой меди, найденный в Алтайском крае

**Знаете ли Вы?**

... что «Медный пояс – это не вся Замбия, но... нельзя представить себе эту страну без медного пояса... В аэропорту замбийской столицы г. Лусаки сияет огромная выкованная из меди карта Африки. Журчит фонтан, отделанный медными брусками. Весь первый этаж – сплошь магазинчики с медными сувенирами... Гигантские светильники и бра из меди, будто сосульки застыли на потолке и стенах. Медные чеканки на фронтоне здания... Весь аэро-

*порт – медный, склепан из гладких, рифленых, чеканных красно-желтых полосок. Медная посуда в гостиницах, медные украшения на женищинах, медные таблички на домах (рис. 2). Медные плошки для денег у бродяг и уличных художников, медные бляхи на ремнях столичных модников и модниц, медные монеты....*

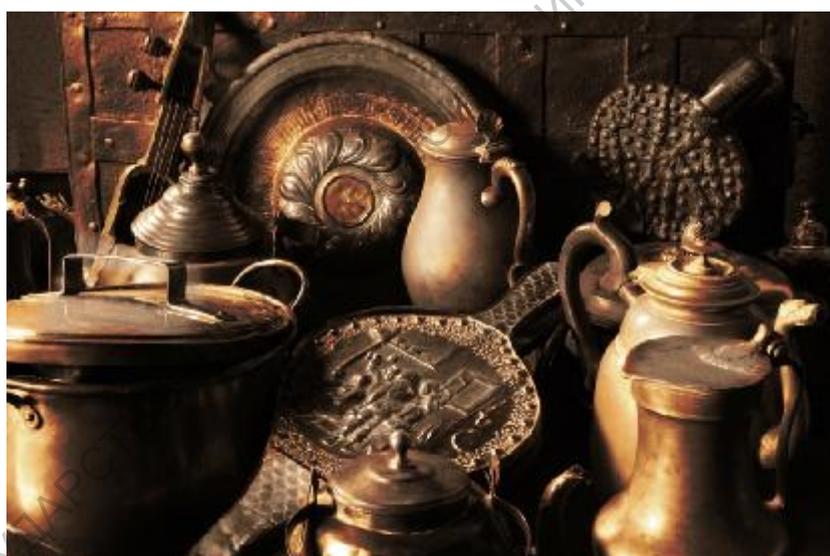


Рис. 2. Украшения и посуда из меди

*Медь на каждом шагу. Как напоминание, что ты – в столице «медной» республики. Главное богатство Замбии – медная руда». Так написал о Замбии Виктор Рыбин в книге «Приметы медного пояса».*

Обычно медь встречается в природе только в виде соединений с другими элементами, в основном в виде сульфидов (свыше 90 % мировых запасов и добываемой меди). Кроме меди руды содержат в своем составе золото, серебро, цинк, свинец, селен, железо, никель, молибден, рений и, в зависимо-

сти от месторождений, платиновые металлы. Медь имеет большую распространенность, чем тяжелые серебро и золото. Но по сравнению с другими элементами ее содержание в земной коре невелико и составляет 0,0028%. Поэтому промышленной переработке подвергаются очень бедные руды, что осложняет и удорожает производственный процесс получения металла. Термодинамическая неустойчивость соединений подгруппы меди является причиной возникновения «самородных» металлов. «Благородность» металлов проявляется в их способности сохранять металлическое (самородное) состояние. Эта способность в какой-то мере присуща и меди, но все же большая часть природной меди находится в виде соединений. Для меди известно около 250 минералов, из которых наибольшее значение имеют минералы:  $\text{CuFeS}_2$  — халькопирит,  $\text{Cu}_2\text{S}$  — халькозин,  $\text{Cu}_2\text{O}$  — куприт,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  — малахит. Мировые запасы меди, оцениваются  $3,1 \cdot 10^8$  тонн. Годовая добыча составляет примерно  $1,5 \cdot 10^3$  тыс.т.



**Знаете ли Вы?**

*... что медь относится к числу жизненно необходимых микроэлементов, входит в состав металлофермента оксиредуктаза (лиганд-остатки аминокислот). Соединение концентрируется в сердце, печени, почках и катализирует процессы окисления с помощью молекулярного кислорода. Чтобы не возникла анемия, в пище должна присутствовать медь. Дефицит меди в организме вызывает появление седины. Необходимо употреблять в пищу продукты, богатые медью - орехи, яичный желток, кислое молоко, ржаной хлеб, печень и др (рис. 3).*

Человек усваивает лишь 10% меди от ее содержания в продуктах питания. Медь наравне с железом играет важную роль в поддержании нормального состава крови. Содержание в организме человека (масса тела 70 кг): 72 мг ( $1 \cdot 10^{-4}$  %). Несмотря на важность для организма человека, медь может быть

*токсичной*. Избыток меди в организме может вызвать заболевания печени, почек, центральной нервной системы и нарушение функций дыхательных путей. Токсическая доза > 250 мг. ПДК в воздухе составляет 1,0 мг/м<sup>3</sup>, в питьевой воде – 1,0 мг/м<sup>3</sup>.

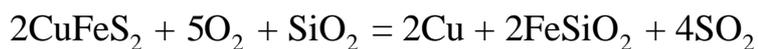


Рис.3. Пищевые продукты, содержащие значительное количество меди

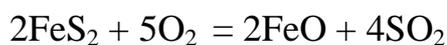
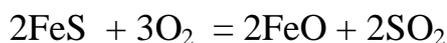
### ***ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ***

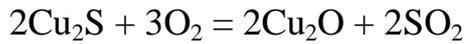
Для получения меди применяют пиро- и гидрометаллургические способы.

*Пирометаллургический* процесс извлечения меди из сернистых руд можно выразить суммарным уравнением:



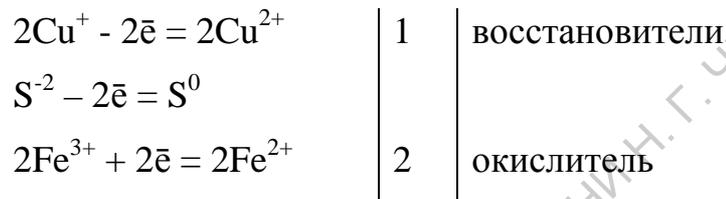
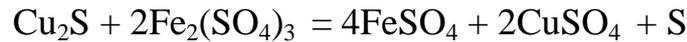
Или постадийно:



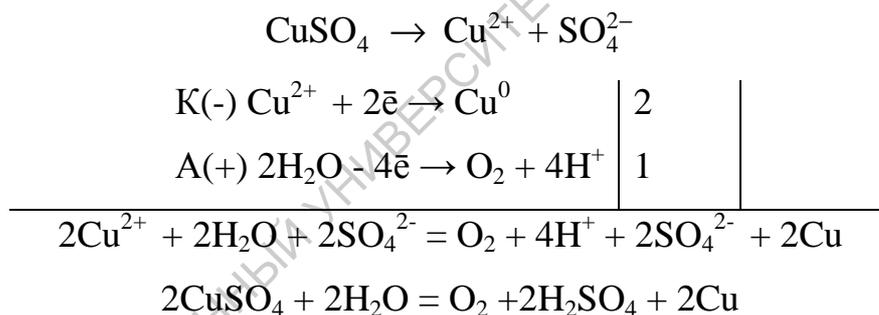


В результате образуется «черновая медь», содержащая 90-95% основного компонента.

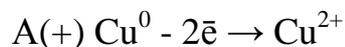
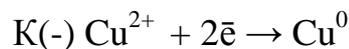
Гидрометаллургические методы получения меди основаны на селективном растворении минералов в разбавленных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или аммиаке. А из сульфидных руд медь может быть переведена в раствор по схеме:



Образующийся разбавленный раствор сульфата меди для вытеснения металла направляют на электролиз:

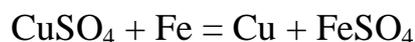


Для получения меди высокой степени чистоты (99,99 %) используют растворимый медный анод:



Образующаяся на катоде "электролитическая" медь используется для изготовления проводов, электрического оборудования, медьсодержащих сплавов и т.д.

Из раствора сульфата меди медь можно вытеснить действием металлического железа:



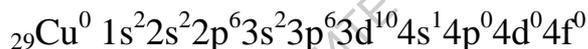
Знаете ли Вы?

... что осаждение меди из раствора сульфата меди железом было известно арабским алхимикам уже в X в. Правда, они считали, что медь «рождается» заново.

## ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА МЕДИ

Медь расположена в I группе побочной подгруппы Периодической системы. Порядковый номер элемента 29.

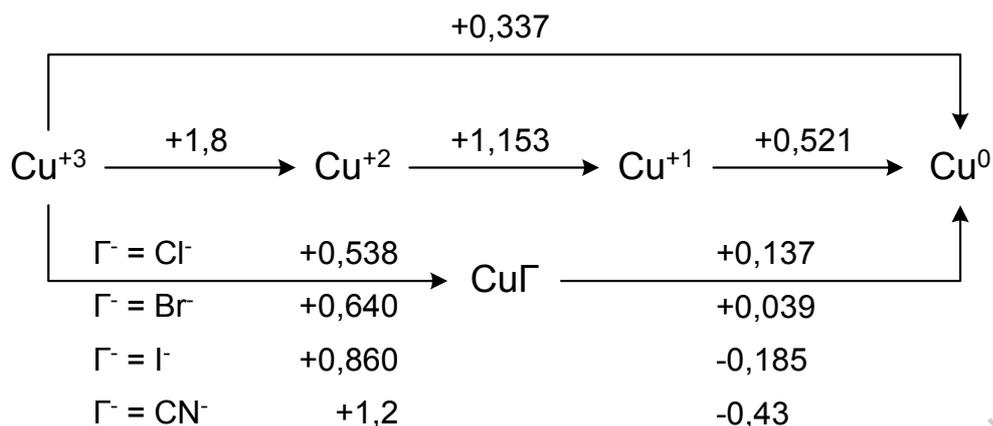
Электронная конфигурация атома меди:



У атома меди наблюдается явление «провала» электрона, обусловленное образованием более устойчивой электронной конфигурации  $3d^{10}$ . Медь относится к d-элементам, валентные электроны располагаются на внешнем 4s- и на предвнешнем 3d- подуровнях. Наличие вакантных атомных орбиталей на внешнем четвертом энергетическом уровне обуславливает способность к комплексообразованию.

Наиболее изучены соединения, в которых элементы подгруппы меди проявляют степени окисления 0, +1, +2, +3. Окислительно-восстановительные свойства характеризуются значениями стандартных потенциалов восстановления в форме диаграммы Латимера (значения потенциалов даны в вольтах):

Из диаграммы видно, что наиболее стабильным для меди является степень окисления  $\text{Э}^0$ , все другие формы термодинамически менее устойчивы. Для меди наиболее устойчивы соединения, в которых медь проявляет степень окисления +2.



Соединения меди  $\text{Cu}^{+1}$  диспропорционируют на  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Cu}^0$ . На диаграмме показано, что комплексообразование и образование малорастворимых соединений повышает стабильность неустойчивых соединений (это сопровождается уменьшением  $E^0$ ). Соединения меди в степени окисления +3 очень неустойчивы и являются сильными окислителями.

Химическая природа элемента обуславливается способностью его атома терять и приобретать электроны. Эта способность количественно оценивается энергией ионизации. Как известно, энергией ионизации  $E_{\text{и}}$  называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома. Для много электронных атомов энергии (потенциалы) ионизации  $E_1, E_2, E_3$  и т.д. соответствуют отрыву первого, второго и т.д. электронов. Для атома меди эти величины соответственно равны  $E_1 - 0,75$ ;  $E_2 - 1,96$ ;  $E_3 - 3,55$ ;  $E_4 - 5,33$ ;  $E_5 - 7,71$ ;  $E_6 - 9,94$  (кДж/моль).

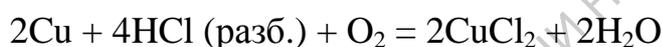
Сродством атома к электрону  $E_{\text{е}}$  называется энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому с превращением его в анион. Для атома меди эта величина равна  $-118,3$  кДж/моль, т.е. процесс является эндотермическим, поэтому анионы меди не существуют.

Как большинство металлов медь характеризуется низким значением энергии ионизации, хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью, ковкостью и пластичностью. Металлическая связь в меди сильно децентрализована, достаточно прочная, температура плавления меди высока - электроны, осуществляющие металлическую связь перемещаются по всему

кристаллу и принадлежат всем атомам. Поэтому вещества с металлической связью пластичны, прокатываются в тонкие листы и вытягиваются в проволоку

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ

Химическая активность меди невелика. В электрохимическом ряду напряжений простое вещество Cu располагается после водорода и имеет положительный электродный потенциал ( $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ ,  $E^0 = + 0,34 \text{ В}$ ). С водой и разбавленными кислотами-неокислителями медь не реагирует. Однако, медь можно растворить в соляной кислоте в присутствии окислителя:



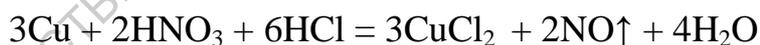
Медь взаимодействует с концентрированной серной кислотой:



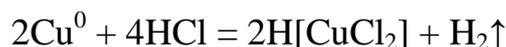
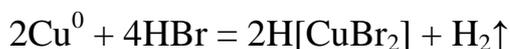
с концентрированной и разбавленной азотной кислотой:



Медь растворяется в "царской водке" (смеси концентрированных кислот HCl и HNO<sub>3</sub> в соотношении 3 : 1):



Концентрированные растворы галогеноводородных кислот окисляют медь до  $\text{Cu}^{+1}$  с выделением водорода, этому способствует процесс комплексообразования:



Бромоводородная кислота более эффективна в реакции растворения меди, чем хлороводородная, т.к. реакция взаимодействия с бромоводородной кислотой сопровождается образованием более устойчивого комплексного соединения. При этом галогеноводородные кислоты проявляют свойства окис-

лителя ( $H^+$ ), а галогенид-ионы выступают в качестве лиганда в процессе комплексообразования.

Без учета процесса комплексообразования процесс растворения меди с выделением водорода невозможен, так как в стандартных условиях  $\Delta E_{p-ции} < 0$  ( $\Delta E_{p-ции} = E^0(2H^+/H_2) - E^0(Cu^+/Cu) = 0 - 0,52 = -0,52$  В).

С учетом процесса комплексообразования значение восстановительного потенциала зависит от величины константы устойчивости, а именно, чем сильнее лиганд, образующий комплекс, тем меньше величина восстановительного потенциала и сильнее выражены восстановительные свойства частицы.

При образовании бромидного комплекса меди изменение стандартного потенциала происходит в соответствии с приведенным расчетом:

$$[CuBr_2]^- + 1e = Cu^0; E^0(Cu^+/Cu) = 0,52 \text{ В}; \lg K_{уст.}([CuBr_2]^-) = 5,92.$$

$$E^0(Cu^+/Cu) - 0,0591 \lg K_{уст.} = 0,52 - 0,0591 \cdot 5,92 = 0,17 \text{ (В)}.$$

При образовании хлоридного комплекса меди изменение стандартного потенциала происходит в соответствии с приведенным расчетом:

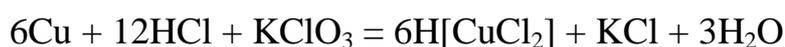
$$\lg K_{уст.}([CuCl_2]^-) = 5,35.$$

$$E^0(Cu^+/Cu) - 0,0591 \lg K_{уст.} = 0,52 - 0,0591 \cdot 5,35 = 0,20 \text{ (В)}.$$

Кроме того, медь можно перевести в растворимые соединения в виде аммиачных или цианидных комплексов типа  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cu(CN)_2]^-$ , действием окислителя (например, кислорода воздуха) в присутствии лигандов ( $NH_3$ ,  $CN^-$ ):



ЭДС =  $0,40 - (-0,12) = 0,52$  (В)  $> 0$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях

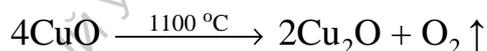
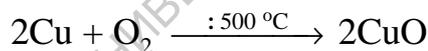


Как уже отмечалось, самопроизвольное протекание процессов обусловлено тем, что образование комплексов в окислительно-восстановительных реакциях существенно влияет на окислительно-восстановительные свойства соединений.

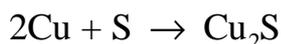
**Знаете ли Вы?**

... что изучением процессов растворения меди в аммиачной среде занимались французские химики Пьер Эжен Марселен Бертло (1827-1907), Л.Пеан де Сен-Жиль (1832-1863) и Эжен Мелькьор Пелиго (1811-1890); немецкие химики Кристиан Фридрих Шенбейн (1799-1868) и С. Каппель.

С кислородом медь образуют ряд оксидов:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и малоустойчивый  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Реакции протекают с образованием черного оксида  $\text{CuO}$  или красного  $\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от температуры:

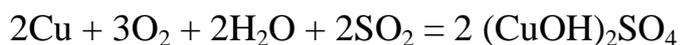


Медь взаимодействует с серой при нагревании:



Из галогенидов наибольшей устойчивостью обладают  $\text{CuCl}_{2(\text{к})}$ ,  $\text{CuCl}_{(\text{к})}$ .

Медь с поверхности окисляется кислородом воздуха при комнатной температуре, а в присутствии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и паров  $\text{H}_2\text{O}$  покрывается зеленоватой пленкой основных карбонатов или сульфатов (рис. 4):



Медь непосредственно не реагирует с  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}$  и  $\text{Si}$ . В процессе пропускания  $\text{NH}_3$  над раскаленным металлом образуется  $\text{Cu}_3\text{N}$ , а в аналогичных условиях при контакте с парами серы, селена и теллура на поверхности обра-

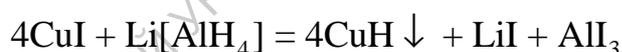
зуются соответствующие сульфиды, селениды и теллуриды. С водородом медь и её аналоги не реагируют.



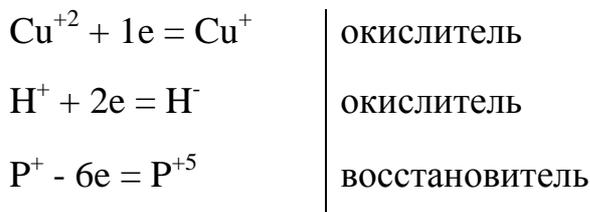
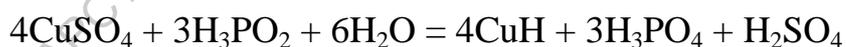
Рис. 4. Образование патины на поверхности металлической меди

Однако для  $\text{Cu}^+$  гидрид  $\text{CuH}$  получен косвенным путем, представляет собой красно-бурый порошок, легко окисляющийся на воздухе.

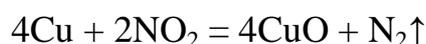
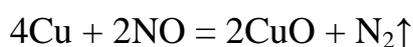
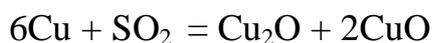
Переходные металлы чаще всего не образуют устойчивых гидридов, однако, для меди такой гидрид получен при взаимодействии алюмогидрида лития с иодида меди (I) в эфирном растворе:



Гидрид меди  $\text{CuH}$  получают также при восстановлении сульфата меди (II) фосфорноватистой кислотой в водном растворе:

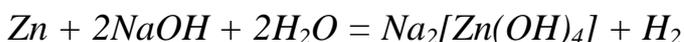


Отмечена возможность взаимодействия меди с оксидами серы и азота при нагревании:

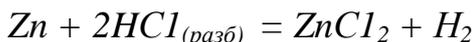
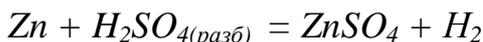


**Пример.** Предложите способ постадийного растворения образца латуни и способ одновременного растворения всего образца.

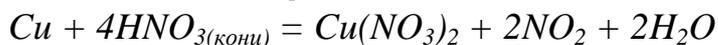
**Решение.** Латунь представляет собой сплав меди и цинка. Постадийное растворение предусматривает растворение вначале одного металла, а затем другого. Учитывая, что цинк является амфотерным металлом, можно провести обработку образца раствором щелочи:



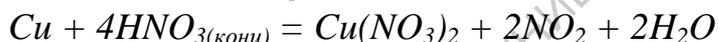
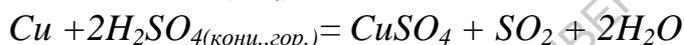
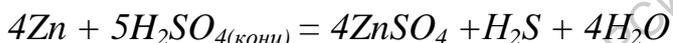
или раствором разбавленной серной (соляной) кислоты:



Раствор содержит соединения цинка, а в твердой фазе находится медь, которую можно перевести в раствор одним из следующих способов:



Одновременного перевода в растворимое состояние можно добиться обработкой образца растворами кислоты-окислителя:



## СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (I)

Оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  — твердое вещество красно-оранжевого цвета (рис. 5), не растворяется в воде.

Образуется при взаимодействии меди с кислородом при высоких температурах:

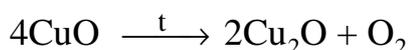
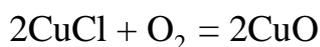
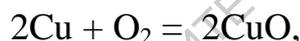


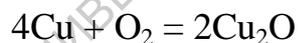


Рис. 5. Оксид меди (I)

Основным продуктом окисления меди при температурах 400-500 °С при избытке кислорода является  $\text{CuO}$ :

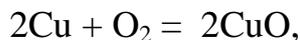


а при температурах выше 200 °С) —  $\text{Cu}_2\text{O}$  при недостатке кислорода:

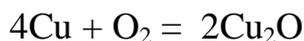


Оксид меди (I) можно получить при восстановлении свежесосажденного  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с сильными восстановителями: глюкозой, альдегидами, гидразином, гидроксиламином и т. д.:

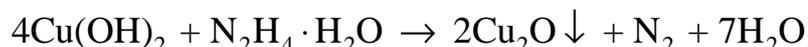
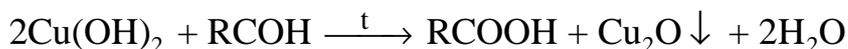
Основным продуктом окисления меди при температурах 400-500 °С при избытке кислорода является  $\text{CuO}$ :



а при температурах выше 200 °С) —  $\text{Cu}_2\text{O}$  при недостатке кислорода:



Оксид меди (I) можно получить при восстановлении свежесосажденного  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с сильными восстановителями: глюкозой, альдегидами, гидразином, гидроксиламином и т. д.:

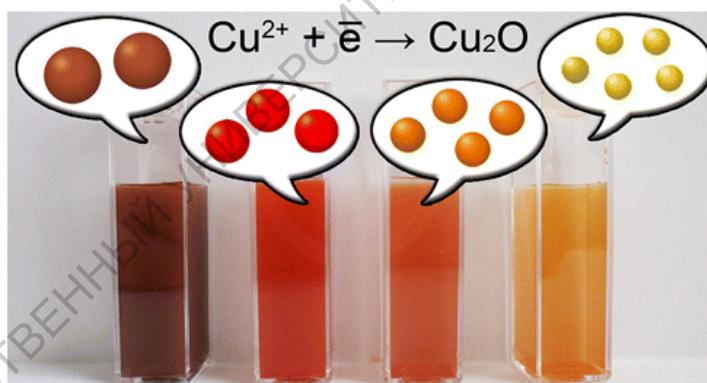


Знаете ли Вы?

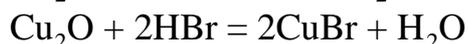
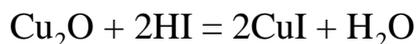
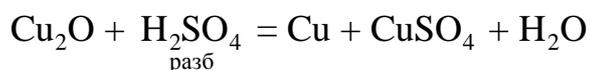
... что оксид меди (I) выделил описанным методом в 1815 г немецкий химик А. Фогель.

Знаете ли Вы?

... что цвет оксида меди (I), который образуется при восстановлении растворов солей меди (II) в присутствии избытка щелочи слабыми восстановителями (например, глюкозой), зависит от размера образующихся частиц (чем больше размер частицы, тем более красная окраска). Данная реакция известна вам как качественная на альдегидную группу (присутствующую в глюкозе).



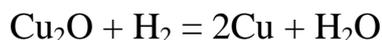
$\text{Cu}_2\text{O}$  растворим в кислотах, проявляя при этом *основные* свойства:

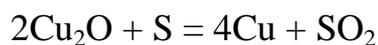
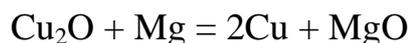
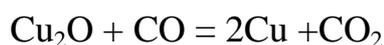


Оксид меди (I) проявляет *восстановительные* свойства при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой:

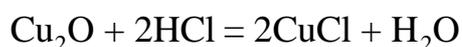


*Окислительные* свойства оксида меди (I) проявляются в реакциях:

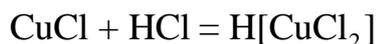




При действии на  $\text{Cu}_2\text{O}$  концентрированной хлороводородной кислоты вначале осаждается малорастворимый хлорид меди (I)  $\text{CuCl}$ ,



а затем образуется дихлорокупрат (I) водорода  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ :



$\text{Cu}_2\text{O}$  незначительно растворим в концентрированных растворах щелочей с образованием гидросокомплекса:

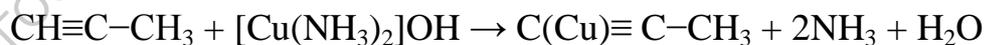


Оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексного соединения гидроксида диамминмеди (I):



В приведенных процессах оксид меди (I) проявляет способность к комплексообразованию, образующиеся соединения бесцветны в растворе, т.к. атом меди имеет в степени окисления +1 конфигурацию  $3d^{10}$  и поэтому отсутствует возможность  $d-d$  электронных переходов.

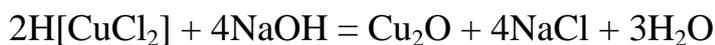
Раствор аммиачного комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  взаимодействует с алкинами, содержащими тройную связь у первичного атома углерода (атом водорода способен замещаться на металл):



**Знаете ли Вы?**

... что получение  $\text{Cu}_2\text{O}$  в реакциях конмутации осуществили в 1898 г английские химики Б.Е. Лин и У.Г. Уотмоу. Дисмутация  $\text{Cu}_2\text{O}$  под действием разбавленных кислот изучена в 1848 г французским химиком Эдмондом Фреми.

При попытке получения гидроксида меди (I) действием щелочи на растворимую соль  $\text{Cu}^{+1}$  образуется  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

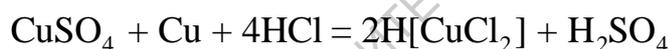


Гидроксид меди (I) термодинамически неустойчив, в свободном виде не выделен, но, предположительно, обладает слабовыраженными *основными* свойствами.

Из солей кислородсодержащих кислот медь (I) образует лишь сульфат  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , сульфит  $\text{Cu}_2\text{SO}_3$  и ацетат  $\text{CH}_3\text{COOCu}$ . Под действием воды сульфат меди (I) мгновенно диспропорционирует:



Хлорид меди (I)  $\text{CuCl}$  можно получить кипячением смеси раствора соли  $\text{Cu}^{+2}$  с медными стружками в присутствии  $\text{HCl}$ :

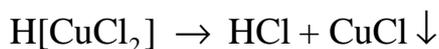


Процессу растворения способствует образование комплексного соединения.

Хлорид меди (I) можно получить также при восстановлении солей меди (II):



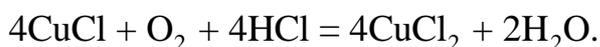
Малоустойчивый комплекс  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$  при осаждении и последующем и последующем разбавлении раствора разрушается:



$\text{CuCl}$  устойчив в сухом воздухе, но окисляется и гидролизуется во влажном воздухе:



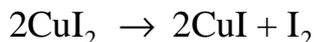
Легко окисляется кислородом воздуха в кислой среде:



При добавлении к раствору  $\text{CuSO}_4$  иодида калия выделяются иод и белый осадок  $\text{CuI}$ :



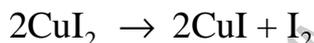
Эта реакция обусловлена неустойчивостью  $\text{CuI}_2$ , который сразу разлагается:



При добавлении к раствору  $\text{CuSO}_4$  иодида калия выделяются иод и белый осадок  $\text{CuI}$ :



Эта реакция обусловлена неустойчивостью  $\text{CuI}_2$ , который сразу разлагается:



Осадок иодида меди (I) легко растворяется при действии тиосульфата с образованием комплексного соединения:



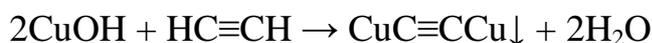
**Знаете ли Вы?**

*... что данную реакцию впервые наблюдал в 1827 г французский химик Эжен Суберан (1797-1858).*

Не стоек также цианид меди (I). Поэтому при действии цианидов на растворы солей меди (II) образуются цианид меди (I) и дициан:

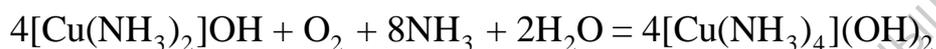


Соединения меди (I) способны образовывать комплексы с ацетиленом и олефинами:

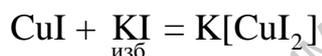
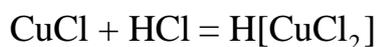


Водные растворы комплексов  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  и др. способны поглощать оксид углерода (II) с образованием карбонильных комплексов меди (I), например:  $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}_2]^-$ .

Будучи относительно мало стабильными, комплексы меди (I) при стоянии их растворов на воздухе постепенно окисляются, что заметно по появлению голубого окрашивания за счет образования гидратированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :



Нерастворимые в воде галогениды меди (I) легко растворяются в растворах галогеноводородных кислот или основных галогенидов:



Таким образом, в соответствии с диаграммой Латимера, степень окисления меди +1 в водных растворах неустойчива и стабилизируется присутствием лигандов (например,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ , и т. д.) или переводом в малорастворимые соединения ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuI}$ ).

**Знаете ли Вы?**

... что образование растворимых аммиачных и тиосульфатных комплексов галогенидов меди (I) изучил в 1864 г. французский химик Анри Виктор Реньо (1810-1878). Позднее, в 1898 г. Исследование аммиачных комплексов меди (I) продолжили американские ученые Э.К. Фракллин и К.А. Краус. Константы образования аммиачных комплексов определил в 1934 г. датский химик Нильс Бьеррум (1879-1958).

**Пример.** Стабилизируется ли степень окисления +1 для меди образованием комплексного иона  $[\text{CuCl}_2]^-$ ? Ответ подтвердите расчетом констант равновесия реакций диспропорционирования  $\text{Cu}^+$  в водном растворе и растворе с

$[Cl^-] = 1$  моль/л. Если  $E^{\circ}(Cu^{+}/Cu) = 0,52$  В;  $E^{\circ}([Cu^{2+}/Cu^{+}]) = 0,15$  В;  
 $lgK_{уст.}([CuCl_2]) = 5,35$ .

**Решение.** В водном растворе без комплексообразования протекающий процесс  $2Cu^{+} = Cu + Cu^{2+}$  характеризуется константой равновесия

$K = 1,66 \cdot 10^6$  ( $10^{nE/0,059}$ ). В присутствии хлорид-ионов:

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/[CuCl_2]^{-}) = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^{+}) - 0,059 \lg[1/K_{уст.}([CuCl_2]^{-})] = 0,47 \text{ В}$$

$$E^{\circ}([CuCl_2]^{-}/Cu) = E^{\circ}(Cu^{+}/Cu) - 0,059 \lg K_{уст.}([CuCl_2]^{-}) = 0,20 \text{ В}$$

$$\lg K_{равн.} = (0,20 - 0,47) / 0,059 = -4,5763; K_{равн.} = 2,65 \cdot 10^{-5}$$

Образование комплексного иона  $[CuCl_2]^{-}$  стабилизирует степень окисления  $Cu(+I)$ : диспропорционирование практически не идет, на это указывает значение константы равновесия.

Термическая устойчивость галогенидов меди (I) довольно высока; температуры плавления  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$  соответственно равны  $430^{\circ}C$ ,  $483^{\circ}C$ ,  $580^{\circ}C$ . Большая термическая устойчивость соединений меди (I) по сравнению с аналогичными для меди (II) подтверждается реакциями:

**Пример.** Стабилизируется ли степень окисления +1 для меди образованием комплексного иона  $[CuCl_2]^{-}$ ? Ответ подтвердите расчетом констант равновесия реакций диспропорционирования  $Cu^{+}$  в водном растворе и растворе с  $[Cl^-] = 1$  моль/л. Если  $E^{\circ}(Cu^{+}/Cu) = 0,52$  В;  $E^{\circ}([Cu^{2+}/Cu^{+}]) = 0,15$  В;  
 $lgK_{уст.}([CuCl_2]) = 5,35$ .

**Решение.** В водном растворе без комплексообразования процесс



Характеризуется константой равновесия равной  $K = 1,66 \cdot 10^6$  ( $10^{nE/0,059}$ )

.В присутствии хлорид-ионов:

$$E^{\circ}(Cu^{2+}/[CuCl_2]^{-}) = E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu^{+}) - 0,059 \lg[1/K_{уст.}([CuCl_2]^{-})] = 0,47 \text{ В}$$

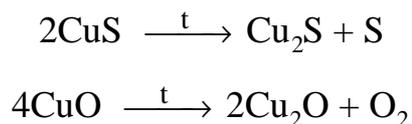
$$E^{\circ}([CuCl_2]^{-}/Cu) = E^{\circ}(Cu^{+}/Cu) - 0,059 \lg K_{уст.}([CuCl_2]^{-}) = 0,20 \text{ В}$$

$$\lg K_{равн.} = (0,20 - 0,47) / 0,059 = -4,5763$$

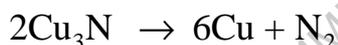
$$K_{равн.} = 2,65 \cdot 10^{-5}$$

Образование комплексного иона  $[CuCl_2]^-$  стабилизирует степень окисления  $Cu(+I)$ : диспропорционирование практически не идет, на это указывает значение константы равновесия.

Термическая устойчивость галогенидов меди (I) довольно высока; температуры плавления  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$  соответственно равны  $430\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $483\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $580\text{ }^\circ\text{C}$ . Большая термическая устойчивость соединений меди (I) по сравнению с аналогичными для меди (II) подтверждается реакциями:

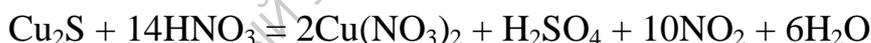


Известен нитрид  $Cu_3N$ , который при нагревании выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  разлагается:

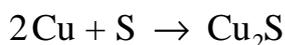


Сульфид меди (I) -  $Cu_2S$  темно-серое вещество, малорастворимое в воде, характеризуется значением  $PP = 2,5 \cdot 10^{-48}$ . Сульфид  $Cu(I)$  имеет нестехиометрический состав:  $Cu_{2-x}S$ .

$Cu_2S$  растворяется в "царской водке" и концентрированной  $HNO_3$ :



Сульфид меди (I) образуется при нагревании в вакуумированных кварцевых ампулах:



Восстанавливая  $CuS$  смесью водорода и сероводорода при нагревании, получают чистый сульфид  $Cu_2S$ .

## СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II)

Оксид меди (II) —  $CuO$ , твердое вещество черного цвета (рис. 6), нерастворимое в воде, образуется при окислении металлической меди:





Рис.6. Оксид меди (II)

Как отмечалось ранее, при этом возможно образование двух оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Рассмотрим условия образования оксидов и запишем уравнение реакции окисления оксида меди (I):



Для расчета  $\Delta G$  реакции при различных температурах (например 500 и 1200 °С) необходимы табличные значения термодинамических функций.

	$\text{Cu(кр)}$	$\text{O}_2$	$\text{Cu}_2\text{O(кр)}$	$\text{CuO(кр)}$
$\Delta H^0$ , кДж/моль	0	0	-173,3	-162,2
$\Delta S$ , Дж,(моль·К)	33,2	205,0	93,0	42,6

Известно, что  $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$ . Для расчета  $\Delta G^0_T$  необходимо знание  $\Delta S$  и  $\Delta H$  реакции:

$$\Delta H = 2\Delta H(\text{CuO}) - \Delta H(\text{Cu}_2\text{O}) = 2(-162,0) - (-173,3) = -150,7 \text{ кДж}$$

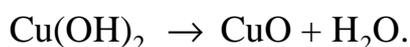
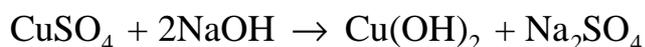
$$\Delta S = \Delta S(\text{CuO}) - \Delta S(\text{Cu}_2\text{O}) - 0,5\Delta S(\text{O}_2) = 2 \cdot 42,6 - 93 - 0,5 \cdot 205 = -110,3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^0_{773} = -150,7 - 0,773(-110,3) = -65,44 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^0_{1473} = -150,7 - 1,473(-110,3) = 11,77 \text{ кДж}$$

Так как  $\Delta_r G^0_{773} < 0$ , а  $\Delta_r G^0_{1473} > 0$ , то основным продуктом окисления меди при низких температурах ( $t = 500$  °С) является  $\text{CuO}$ , а при высоких температурах ( $t = 1200$  °С) —  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

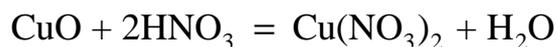
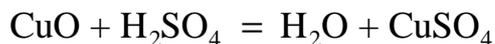
В производстве оксид меди (II) получают:



Образование CuO происходит при термическом разложении некоторых соединений меди (II):



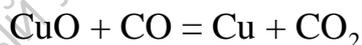
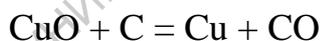
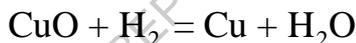
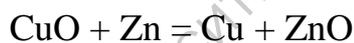
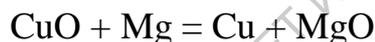
Оксид меди (II) проявляет слабо выраженные амфотерные свойства:



при сплавлении со щелочью образуются купраты:

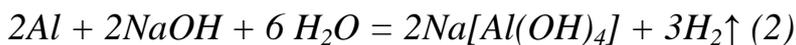


которые в водных растворах легко разлагаются, что подтверждает преобладание основных свойств оксида. Оксид меди (II) легко восстанавливается при нагревании до металла:



**Пример.** Сколько граммов оксида меди (II) восстанавливается водородом, выделившимся при взаимодействии алюминия с 139,87 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия плотностью 1,43 г/мл?

**Решение:** *Запишем уравнения реакций взаимодействия оксида меди с водородом и алюминия со щелочью:*



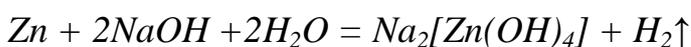
*Найдем массу гидроксида натрия по уравнению (2):  $0,40 \cdot 1,43 \cdot 139,87 = 80$  г, рассчитаем количество вещества щелочи  $80/40 = 2$  мол. По уравнению реакции (2) количество вещества водорода равно  $1,5$  количества вещества гидроксида натрия и равно  $1,5 \cdot 2 = 3$  моль.*

По уравнению (1) количество вещества оксида меди равно количеству вещества водорода и равно 3 моль.

Рассчитаем массу оксида меди  $3 \cdot (64 + 16) = 240$  г.

**Пример.** 54,4 г смеси оксидов меди (II) и железной окалины может прореагировать с газом, который выделяется при взаимодействии цинка с 381,4 мл 16%-ного раствора едкого натра ( $\rho = 1,18$  г/мл). Определите массовые доли оксидов в смеси.

**Решение:** Запишем уравнение реакции взаимодействия цинка с раствором гидроксида натрия:

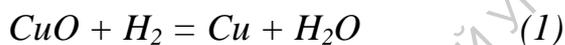


Рассчитываем массу раствора NaOH:  $381,4 \cdot 1,18 = 450$  г.

Масса вещества NaOH:  $450 \cdot 0,16 = 72$  г, количество вещества NaOH  $= 72/40 = 1,8$  моль.

В соответствие с уравнением реакции количество вещества выделившегося водорода равно 0,9 моль.

Запишем уравнение реакции восстановления оксидов водородом:



По условию задачи известна масса смеси оксидов и общее количество вещества водорода.

Пусть количество вещества CuO равно  $x$  моль, масса CuO равна  $80x$  г количество вещества  $\text{H}_2$ , необходимое для восстановления CuO –  $x$  моль.

Тогда количество вещества  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  равно  $y$  моль, масса  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  равна  $232y$  г, количество вещества  $\text{H}_2$ , необходимое для восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $4y$  моль.

Составляем и решаем систему уравнений:

$$80x + 232y = 54,4$$

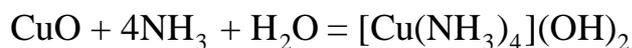
$$x + 4y = 0,9, \text{ отсюда } x = 0,1, y = 0,2.$$

Масса CuO  $= 80x = 8$  г, масса  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 232y = 46,4$  г.

Массовая доля CuO в смеси равна  $(8/54,4) \cdot 100 = 14,71\%$ .

Массовая доля  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в смеси равна  $(46,4/54,4) \cdot 100 = 85,29\%$ .

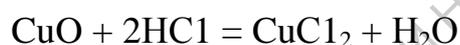
CuO растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексного соединения, гидроксида тетраамминмеди (II) интенсивно василькового цвета:



При нагревании вещества с оксидом меди в пламени горелки образуется HNaI, например:



который взаимодействует с оксидом меди и образовавшаяся соль окрашивает пламя в зеленый цвет:



**Пример.** Коллекционеры часто используют водный раствор аммиака для очистки старых медных монет. Опишите химические процессы, которые при этом происходят и признаки химических реакций.

**Решение.** Старая медная монета всегда покрыта слоем оксида меди CuO. При обработке монеты раствором аммиака происходит взаимодействие, описываемое уравнением реакции:



с образованием раствора гидроксида тетраамминмеди(II) ярко синего цвета. После растворения оксида с аммиаком медь будет реагировать с образовавшимся раствором комплексного соединения:



и при этом медь (II) восстанавливается до меди (I) с образованием  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$ . Полученное комплексное соединение не обладает окраской. Одновременно с этим происходит взаимодействие меди с водным концентрированным раствором аммиака:



Полученное комплексное соединение не обладает окраской.



Окисление соединения меди (I) до соединений меди (II) сопровождается образованием раствора ярко синего цвета.

Гидроксид меди (II) —  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , твердое вещество ярко-голубого цвета (рис. 7), нерастворимое в воде  $\text{PP} = 4,8 \cdot 10^{-20}$ . В момент осаждения из раствора соли щелочью образуется в виде студенистого осадка:

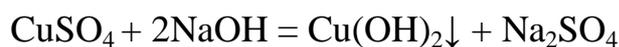


Рис. 7. Гидроксид меди (II) —  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Гидроксид меди (II) проявляет *амфотерные* свойства с преобладанием *основных*. Как двухкислотный гидроксид характеризуется двумя константами диссоциации:  $K^1_{\text{д}} = 3,4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K^2_{\text{д}} = 7,9 \cdot 10^{-14}$ . Основные свойства проявляются при взаимодействии с кислотами с образованием аквакатиона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ :



А при взаимодействии с концентрированными растворами щелочей проявляет кислотные свойства, переходя в гидроксокомплекс состава  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ :



Гидроксид меди (II) проявляет свойства двухкислотного гидроксида, диссоциация проходит по двум ступеням и количественно характеризуется следующими значениями констант:  $K^1_{\text{д}} = 3,4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K^2_{\text{д}} = 7,9 \cdot 10^{-14}$ .

Взаимодействует с кислотами, образуя аквакатион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ :

*Основные* свойства проявляются при взаимодействии с кислотами при этом образуется сульфат тетрааква меди (II):



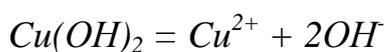
Кислотные свойства проявляются при взаимодействии со щелочами с образованием гидроксиокомплекса состава  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ :



В водных растворах гидроксиокомплексы меди (II) легко разлагаются, что свидетельствует о слабых кислотных свойствах  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

**Пример.** Рассчитайте pH водной суспензии гидроксида меди (II) исходя из величины ПР, равной  $2,2 \cdot 10^{-20}$ .

**Решение.** Запишем выражение ПР для гидроксида меди (II):



Пусть концентрация  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в растворе равна  $x$  (моль/л), тогда концентрация катиона меди и анионов  $\text{OH}^-$  соответственно равны  $x$  и  $2x$  (моль/л)

$$\text{ПР} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 2,2 \cdot 10^{-20}$$

$$x = \sqrt[3]{2,2 \cdot 10^{-20} / 4} = 1,76 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot 1,76 \cdot 10^{-7} = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л, } \text{pH} = -\lg 3,52 \cdot 10^{-7} = 6,45$$

Ответ: pH суспензии гидроксида меди равно 6,45.

Гидроксид меди (II) растворяется в водных растворах аммиака с образованием комплекса гидроксида тетраамминмеди (II) василькового цвета (рис. 8):

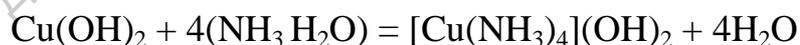
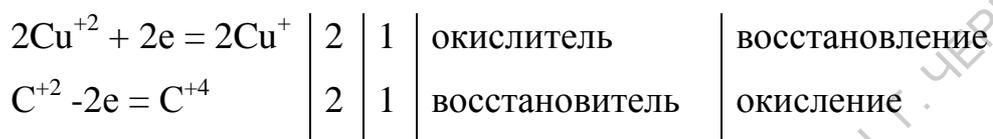
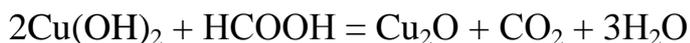


Рис. 8. Раствор гидроксида тетраамминмеди (II)

*Восстановительные* свойства гидроксида меди (II) проявляются при взаимодействии с сильным окислителем, например, пероксидисульфатом в щелочной среде:



*Окислительные* свойства гидроксида меди (II) проявляются при взаимодействии с органическими веществами:



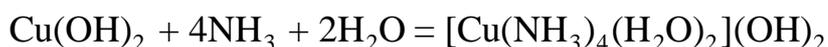
**Знаете ли Вы?**

*... что гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в 1800 г получил французский химик Жозеф Луи Пруст. Взаимодействие этого вещества с гидроксидом натрия обнаружил немецкий химик Л. Шаффнер в 1844 г и изучил Й.Ван Беммелен в 1894 г. Термическое разложение гидроксида меди обнаружил Рудольф Беттгер в 1856 г.*

Для меди (II) характерны как катионные, так и анионные комплексы. Аквакомплексы меди (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  имеют голубую окраску. Такую же окраску имеет большинство кристаллогидратов, например:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и т.д..

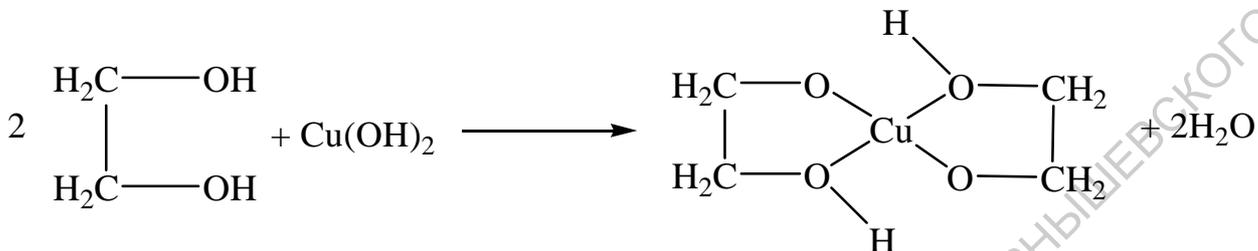
Встречаются кристаллогидраты  $\text{Cu}(\text{II})$ , имеющие зеленую и темно-коричневую окраску. В этом случае кроме молекул воды роль лигандов играют соответствующие анионы.

Для меди (II) характерны комплексы с азотсодержащими лигандами, например гидроксид дтаквадиамминмеди (II):



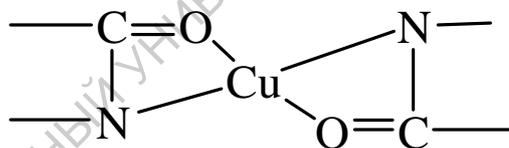


Комплексообразующие свойства Cu(II) используют в качественной реакции на органические многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин, глюкоза, дисахариды)



Признак химической реакции – растворение осадка гидроксида и образование раствора (ярко-синего) василькового цвета.

Взаимодействие водного раствора белка (смеси аминокислот) в щелочной среде с гидроксидом меди (II) является качественной реакцией на пептидные связи, называемой «*биуретовая* реакция». Причина появления окраски — образование комплексного соединения с координационным узлом:



При этом образуются устойчивые хелатные комплексы.

**Пример:** Объясните отсутствие окраски в растворах комплексных соединений меди (I) и наличие окраски в растворах комплексных соединений меди (II)

**Решение:** Катион меди (I) имеет электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^0$ , все *d*-орбитали заполнены электронами, переход электронов невозможен, поэтому растворы не окрашены.

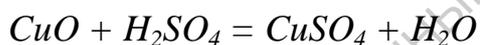
Катион меди (II) имеет электронную конфигурацию  $3d^94s^0$ , на *d*-подуровне имеется вакансия, что и обуславливает возможность перехода электронов и определяет возможность окраски комплекса.

**Пример:** Объясните, почему раствор аквакомплекса меди (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  имеют голубую окраску, а комплекс диакватетрахлоромеди (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  окрашены в зеленый цвет.

**Решение:** Металлом-комплексобразователем является один и тот же катион меди (II) с электронной конфигурацией  $3d^94s^0$ , на  $d$ -подуровне имеется вакансия, что и обуславливает возможность перехода электронов и определяет возможность окраски комплексов. Замена лиганда (нейтральных молекул воды) на хлорид-ионы, которые оказывают меньшее влияние на  $d$ -орбитали катиона металла, что приводит к уменьшению энергии расщепления и увеличению максимума длины волны поглощения и изменению окраски комплекса.

**Пример.** Оксид меди (II) массой 32 г обработали 80 мл 5,0%-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,03$  г/мл). Полученный раствор отфильтровали. Определите массу кристаллогидрата медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), образующегося при упаривании раствора.

**Решение:** Запишем уравнение химической реакции:

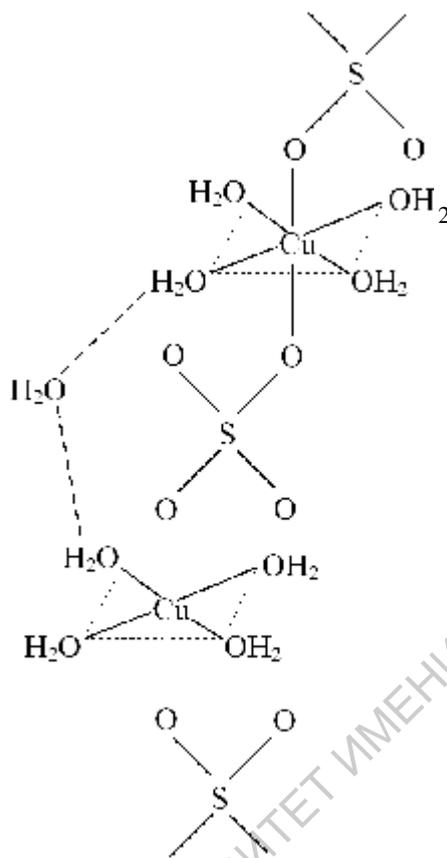


Рассчитываем количество вещества  $\text{CuO}$ :  $32/80 = 0,4$  моль.

Количество вещества серной кислоты, необходимое для растворения  $\text{CuO}$  равно 0,4 моль в соответствии с уравнением реакции.

Рассчитываем массу исходного раствора серной кислоты:  $80 \cdot 1,03 = 82,4$  г.

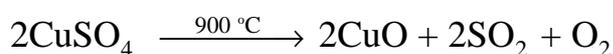
Масса вещества в этом растворе равна  $0,05 \cdot 82,4 = 4,12$  г. Количество вещества серной кислоты в исходном растворе равно  $4,12/98 = 0,04$  моль. Из расчета видно, что серная кислота в недостатке. Следовательно, в раствор переходит 0,04 моль  $\text{CuO}$ -и образуется 0,04 моль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , масса образующегося кристаллогидрата составляет  $0,04 \cdot 250 = 10$  г.



Структуру медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  можно представить в виде цепочек, состоящих из чередующихся квадратов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  и анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ :

Координационное число меди  $\text{Cu}^{2+}$  равно 6, а координационная сфера имеет форму искаженного октаэдра, в вершинах которого находятся 6 атомов кислорода: из них 4 принадлежат молекулам воды, 2 сульфат-ионам.

Сульфат меди легко разлагается при нагревании:



Нитрат меди (II) образует кристаллогидрат  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит окислительно-восстановительный процесс разложения:

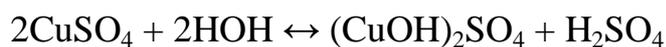


Безводный  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  получают при нагревании металлической меди в смеси  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{ж})$  с этилацетатом. Процесс идет в две стадии. В первой стадии

образуется комплекс  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ , который в процессе нагревания до  $80^\circ\text{C}$  образует безводную соль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

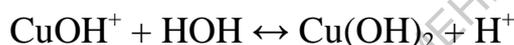
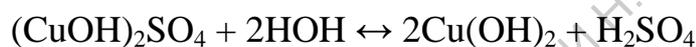
Растворимые соли меди (II) в водном растворе подвергаются гидролизу по катиону, т. к.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  слабое основание; гидролиз протекает в две стадии. Например,

I стадия гидролиза:



$$K_{r1} = K(\text{H}_2\text{O}) / K_{d2}(\text{осн}) = 10^{-14} / 7,9 \cdot 10^{-14} = 0,13$$

II стадия гидролиза:

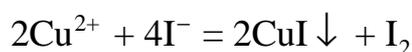


$$K_{r2} = K(\text{H}_2\text{O}) / K_{d1}(\text{осн}) = 10^{-14} / 3,4 \cdot 10^{-7} = 0,29 \cdot 10^{-7}$$

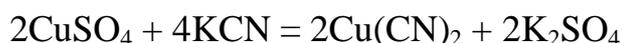
По первой стадии гидролиз протекает в большей степени, чем по второй стадии, что видно из значений констант гидролиза.

Известны галогениды меди (II):  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ . Их можно получить по реакциям обмена. Диспропорционирование  $\text{CuF}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  на  $\text{CuHal}$  и  $\text{Hal}_2$  начинается при  $950$  и  $500^\circ\text{C}$  соответственно.

Однако, как указывалось ранее,  $\text{CuI}_2$  разлагается уже при обычной температуре, переходя в  $\text{CuI}$ . При попытке получить  $\text{CuI}_2$  по обменной реакции протекает окислительно-восстановительный процесс, т. к. катионы меди (II) проявляют окислительные свойства:

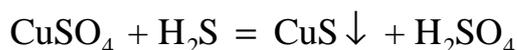
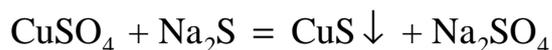


Аналогичным образом неустойчивы  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  и  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ :

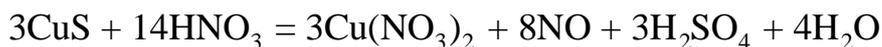


Среди нерастворимых (малорастворимых) солей меди (II) наиболее известны  $\text{CuS}$  (черный),  $\text{PP} = 6,3 \cdot 10^{-36}$  и основной карбонат  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PP} = 7,8 \cdot 10^{-34}$ .

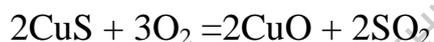
Сульфид меди (II) можно получить по обменной реакции



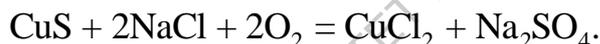
Сульфид меди (II) не растворим в разбавленных кислотах-неокислителях, в растворимые соединения можно перевести действием азотной кислоты:



или подвергнуть окислительному обжигу:

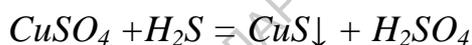
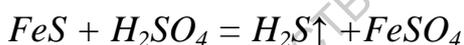


или хлорирующему обжигу с хлоридом натрия при высоких температурах:



**Пример.** Для полного осаждения меди из 50 мл 10%-ного раствора сульфата меди (II) был исп. полученный при взаимодействии 3,52 г сульфида железа (II) с избытком раствора серной кислоты. Определите плотность раствора сульфата меди.

**Решение:** *Запишем уравнение реакции взаимодействия указанных веществ:*

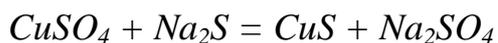


Количество вещества  $\text{FeS}$ :  $3,52/88 = 0,04$  моль.

В соответствие с уравнением реакции количество вещества  $\text{H}_2\text{S}$  равно количеству вещества  $\text{CuSO}_4 = 0,04$  моль. Масса  $\text{CuSO}_4$ , вступившего в реакцию составляет  $0,04 \cdot 160 = 6,4$  г. Зная массу раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $50 \cdot 0,1$ ), находим плотность раствора сульфата меди.

**Пример.** Происходит ли образование осадка при взаимодействии равных объемов (по 100 мл) растворов  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л сульфата меди (II) и раствора сульфида натрия с концентрацией  $1,6 \cdot 10^{-8}$  моль/л?

**Решение.** Запишем уравнение реакции взаимодействия указанных веществ:



Осадок, который может образоваться при этом, сульфид меди  $\text{CuS}$ , ПР имеет величину  $6,3 \cdot 10^{-36}$ . Условия образования осадка: осадок образуется, если реальное произведение ионов труднорастворимого вещества превышает табличное значение ПР.

Рассчитаем реальную концентрацию ионов меди и сульфид-ионов в растворе после смешивания, учитывая, что объем раствора увеличивается в 2 раза:

концентрация катионов меди =  $1,0 \cdot 10^{-5} / 2 = 0,5 \cdot 10^{-5}$  (моль/л)

концентрация сульфид-ионов =  $1,6 \cdot 10^{-8} / 2 = 0,8 \cdot 10^{-8}$  (моль/л)

Реальное произведение ионов в растворе составит величину  $0,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,8 \cdot 10^{-8} = 0,4 \cdot 10^{-13}$ . Полученная величина значительно больше табличного значения ПР, следовательно происходит образование осадка.

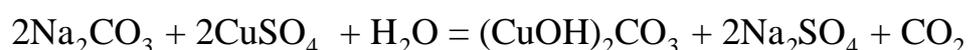


**Знаете ли Вы?**

... что сульфид меди осадил в 1801 г. французский химик Жозеф Луи Пруст (1754-1826) при действии на водный раствор сульфата меди сероводорода.

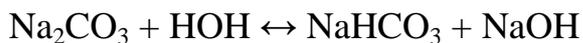
Осаждение сульфида меди из раствора впервые обнаружил в 1816 г немецкий химик Иоганн Вольфганг Деберейнер (1780-1849). Изучение взаимодействия этого соединения с азотной кислотой провел в 1826 г английский физик и химик Майкл Фарадей (1791-1867).

Гидрокарбонат меди (II) образуется при взаимодействии растворимых солей с карбонатом натрия:

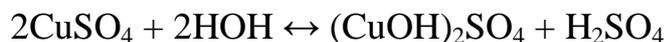


Получить средний карбонат меди не удастся за счет интенсивно протекающего гидролиза.

Гидролиз в растворе карбоната натрия происходит с образованием щелочной среды:



Гидролиз в растворе сульфата меди сопровождается созданием кислотной среды раствора:



При взаимодействии растворов солей с противоположным типом гидролиза наблюдается взаимное усиление гидролиза, а в осадок выпадает наименее растворимое соединение (ПР наименьшая величина)  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

$$\text{ПР}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 4,8 \cdot 10^{-20}$$

$$\text{ПР}[\text{CuCO}_3] = 2,4 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{ПР}[(\text{CuOH})_2\text{CO}_3] = 7,8 \cdot 10^{-34}$$

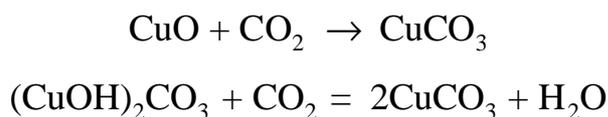
**Знаете ли Вы?**

*... что реакцию солей меди с карбонатами щелочных металлов изучали многие химики разных стран. Однако результаты анализа полученных осадков различались и значительно. Имеются сообщения о получении более десятка основных карбонатов меди различного состава, например  $2\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{CuO}$ ;  $2\text{CuCO}_3 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2$  и т.п. Состав осадка зависит от соотношения объемов растворов карбоната и соли меди, а также от порядка их смешивания. Если карбоната взять слишком много, то осадок вообще не образуется, а наблюдается образование раствора красивого синего цвета, содержащего медь в виде комплексных частиц  $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ . Для получения осадка, соответствующего составу малахита, нужно взять 10% избыток раствора карбоната натрия с концентрацией 1 моль/л и выдержать синий осадок под раствором до перехода его в зеленые кристаллы.*

*Смесь, получаемую при добавлении соды к медному купоросу, издавна использовали против вредных насекомых в сельском хозяйстве под названием*

«бургундская смесь». Теперь понятно, почему продукт взаимодействия называется смесью.

Для получения  $\text{CuCO}_3$  можно использовать взаимодействие оксида меди (II) или основного карбоната с  $\text{CO}_2$  при высоком давлении (4,6 МПа) и нагревании ( $180^\circ\text{C}$ ):



Знаете ли Вы?

... что русский малахит – самый красивый малахит в мире (рис. 9). Месторождения малахита были открыты на Урале больше 200 лет назад:

*Минерал – краса Урала.*

*В наше время стало мало.*

*Быль в шкатулках он хранит.*

*Самоцветный малахит.*



Рис. 9. Минерал малахит

*Кто хоть раз видел русский малахит, тот никогда не забудет этот изумительный камень. Темно-зеленые и светло-зеленые волны бегут по поверхности камня, складываясь в изысканные узоры. «Камень, а на глаз как шелк, хоть рукой погладить», - писал о малахите сказочник П.П. Бажов.*

*Малахит в природе встречается в основном в виде мелких кристаллов. Из него делают краски, перетирая крупинки малахита в ступке и получая «малахитовую зелень». А вот монолитный малахит в виде пластов и глыб – явление чрезвычайно редкое. Известно, что в 1770 году на руднике Гумешевский добыли цельную малахитовую глыбу весом более 2500 кг, а в 1775 году – «камешек» в 1500 кг. Спустя 14 лет владельцы рудника подарили его Екатерине Второй. В настоящее время он хранится в минералогической коллекции горного института Санкт-Петербурга. В 1835 году была обнаружена глыба малахита весом 250 тонн, а в 1913 году – более 100 тонн.*

*К концу 19 века месторождения малахита были опустошены. Большие малахитовые вазы в Эрмитаже и колонны в Исаакиевском соборе сделаны не из цельных кусков камня. Основу делали из металлического каркаса, мрамора или цемента, а поверхность оклеивали тонкими меньше 4 мм в толщину, пластинками малахита. Здесь главное было подобрать и сохранить узор. Следует отметить, что нигде и никогда не добывался и не использовался малахит в таких объемах, как в нашей стране.*

Изделия из малахита и сегодня продаются в магазинах как ювелирные украшения (рис. 10). Но чаще всего, это малахит из Африки, из Заира (Конго).



Рис. 10. Ювелирные изделия из малахита

Образование малахита связано с зонами окисления медно-сульфидных месторождений, залегающих в карбонатных породах. Малахит – единственный в природе узорчатый минерал. Это один из наиболее популярных кам-

ней: красивый рисунок, яркая зеленая окраска, а также легкость обработки и способность воспринимать полировку самого высокого класса обусловили широкое использование малахита в ювелирных изделиях и в предметах декоративного и прикладного искусства.

А.Е.Ферсман писал: «Его роль как орнаментального и поделочного камня известна еще с древности, когда самые дорогие строения украшались малахитом; так колонны храма Дианы в Эфесе были облицованы этим камнем». Малахиту в природе часто сопутствует синий минерал азурит – медная лазурь (рис. 11). Это тоже основной карбонат меди, но другого состава –  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Азурит менее устойчив и во влажном воздухе постепенно зеленеет, превращаясь в малахит.



Рис. 11. Минерал азурит – медная лазурь

**Знаете ли Вы?**

... что кроме «бургундской смеси», известна «бордоская жидкость», которую получают при одновременном смешивании растворов, приготовленных из 100 г оксида кальция (негашеной извести)  $\text{CaO}$  в 5 л воды и 100 г медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 5 л воды. Особенность - для приготовления «бордоской жидкости» использовать только разбавленные растворы исходных компонентов и при этом необходимо контролировать среду раствора – она должна быть близка к нейтральной или быть слабо щелочной.

Бирюза – минерал, состоящий из фосфатов меди и алюминия, химический состав отвечает формуле:  $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Химический состав непостоянный. Цвет минерала от небесно-голубого до среднезеленого, что зависит от количества содержащейся меди. (рис. 12). Минерал может менять свой цвет, он болеет, стареет и умирает. Химически неустойчив, впитывает жиры, влагу, под действием углекислого газа и влаги меняет свой цвет на тускло-зеленый. Косметические средства, соприкасающиеся с камнем, понижают его качество. Бирюза – любимый камень Востока, «королевский камень египетских фараонов», «священный камень Тибета». Разновидности бирюзы с тонкими прожилками черного углеродистого материала или оксидов железа при ярком голубом цвете называются «паутинными» или «сетчатыми» и пользуются большим спросом. «Если с утра посмотреть на бирюзу, то в течение дня человек освобождается от забот; носящий бирюзу будет долго жить в благоденствии и не будет видеть худых снов. Медь (II) является сильным комплексообразователем. В водных растворах катион меди присутствует в виде аквакомплекса  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , который придает растворам голубую окраску. Он имеет строение искаженного октаэдра, искажение октаэдрической координации увеличивается с ростом силы лиганда. Чем сильнее лиганд, тем больше склонность комплексов меди (II) к искажению октаэдра вплоть до превращения его в квадрат или тетраэдр. Примером является аммиачный комплекс, который имеет строение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , но связь двух не замещенных аммиаком молекул воды с ионом меди настолько слаба, что существованием этой связи пренебрегают, и состав тетрааммиаката меди (II) изображают формулой  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Для хелатных комплексов меди (II), так же как и для нехелатных, характерно стремление ограничиться координацией четырех, максимум пяти донорных атомов. Октаэдрические комплексы меди (II) более характерны для лигандов слабого поля.



Рис. 12. Минерал бирюза и ювелирные изделия из бирюзы

Очень устойчив цианидный комплекс  $K_2[Cu(CN)_4]$ , из которого не осаждается гидроксид и сульфид меди.

**Пример.** Используя теорию кристаллического поля, объясните, почему комплексный ион  $[CuCl_2]^-$  в водном растворе бесцветный, а  $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$  окрашен в зеленый цвет?

**Решение.** Комплекс  $[CuCl_2]^-$  образован катионом меди  $Cu^+$  с электронной конфигурацией  $3d^{10} 4s^0$ , все  $d$ -орбитали заполнены, переход электронов невозможен, поэтому раствор не окрашен. Комплекс  $[Cu(H_2O)_2Cl_4]^{2-}$  образован катионом  $Cu^{2+}$ , электронная конфигурация которого  $3d^9 4s^0$ , следовательно, на  $d$ -подуровне имеется вакансия. Переход электронов при поглощении света на  $d$ -подуровне и определяет окраску комплекса. Аквакомплексы меди (II) имеют в водном растворе голубую окраску, введение во внутреннюю сферу комплекса хлорид-ионов приводит к образованию смешанно-лигандного комплекса, что и вызывает изменение окраски раствора.

## СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (III)

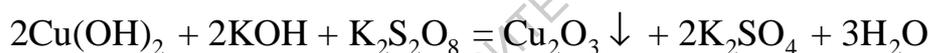
Оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$  неустойчивые вещества, соединение меди (III) разлагается при  $400^\circ\text{C}$ :

$$2\text{Cu}_2\text{O}_3 = 4\text{CuO} + \text{O}_2$$

Стабилизация комплексообразованием неустойчивого состояния  $+3$  возможна в щелочной среде при взаимодействии с лигандами, способными противостоять сильному окислительному действию  $\text{Cu}^{+3}$ :



Оксид меди (III)  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  образуется при окислении  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в щелочной среде пероксидисульфатом калия:



Легко разлагается:



Оксид меди (III)  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  проявляет сильные окислительные свойства, окисляет соляную кислоту до свободного хлора:



Окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cu}^{+3} \rightarrow \text{Cu}^{+2}$  очень высок ( $E = 1,8 \text{ В}$ ), как видно из диаграммы Латимера, т. е. вода должна окисляться незакомплексированной медью  $\text{Cu}^{+3}$ , и только образование комплексов может стабилизировать состояние  $\text{Cu}^{+3}$  в водных растворах.

Кислая среда дестабилизирует состояние  $\text{Cu}^{+3}$  в водных растворах. При подкислении комплексов  $\text{Cu}$  (III) образуются производные  $\text{Cu}$ (II) и  $\text{O}_2$ .

В щелочных средах  $\text{Cu}^{+3}$  — вполне реальное состояние.

Значительный интерес представляют комплексы  $\text{Cu}^{+3}$  с биолигандами. Комплексообразование в таких системах сильно понижает  $E_{\text{Cu}^{+3}}^0 / E_{\text{Cu}^{+2}}$  (до  $0,45 \text{ В}$ ), т. е.  $\text{Cu}^{+3}$  перестает быть сильным окислителем.

Гидроксид меди (III) неизвестен.

## СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (IV)

Для меди степень окисления +4 обнаружена в комплексных фторидах, например  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$ . Эффективный магнитный момент данного комплекса составляет 1,77 мБ, что соответствует одному неспаренному электрону в атоме меди. Это соединение образуется при действии сильных фтороокислителей на комплексные фториды меди в более низких степенях окисления:



В водных растворах соединения  $\text{Cu}^{+4}$  не получены; вероятно величина  $E^0$  системы  $\text{Cu(IV)} - \text{Cu(II)}$  столь велика, что даже комплексообразование не может её стабилизировать.

Таким образом, для соединений меди соблюдается общая закономерность, характерная для d-элементов: *с повышением степени окисления меди в соединениях происходит уменьшение основных свойств оксидов и гидроксидов; увеличение кислотных свойств; увеличение окислительных свойств соединений. Кроме того, чем выше устойчивость комплексного соединения (больше величина  $K_{уст}$ ), тем сильнее выражены восстановительные свойства вещества.*

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Более 50 % металлической меди применяется в процессе изготовления проводов, кабелей, шин, токопроводящих частей электроустановок. Более 30 % применяется в виде сплавов, широко используемых при изготовлении художественных изделий, а также в виде фольги. Около 10-12 % меди применяют в медицине, сельском хозяйстве, в качестве пигментов, катализаторов, в гальванотехнике и др. Сплавами называют системы, состоящие из двух или более металлов, а также металлов и неметаллов. Сплавы, обладая металлическими свойствами, значительно расширяют их конструкционные свойства. Сплавы на основе меди (оловянные, алюминиевые, кремниевые) превосходят чистую медь и латунь по антикоррозионным свойствам и прочности. Из сплавов меди наибольшее значение имеют бронза (90% меди и 10% олова), томпак (90% меди и 10% цинка), мельхиор (68% меди, 30% никеля, 1% марганца и 1% железа), нейзильбер (65% меди, 20% цинка, 15% никеля), латунь (60% меди, 40% цинка), а также монетные и колокольные (80% меди, 20% олова) сплавы (рис.13).



Рис. 13. Церковные колокола

Медные монеты широко использовались как ранее (рис. 14), так и в настоящее время. Это связано с большим временным периодом пригодности монет, что обусловлено, в первую очередь, малой химической активностью медного сплава.



Рис. 14. Старинные медные монеты

Знаете ли Вы?

... что значительное количество сплава меди с цинком (латуни) используется для изготовления различных медалей (рис. 15).



Рис. 15. Медаль за оборону Сталинграда, медаль за оборону Севастополя, медаль за оборону Киева

Обычай награждать людей за подвиги существует в нашей стране, как и во многих других государствах, с давних времен. Особенно ярко это проявилось в годы Великой Отечественной войны.

Известны химические процессы, в которых медь выполняет роль **катализатора**, например, при получении анилина из хлорбензола:



$\text{Cu}_2\text{O}$  — пигмент в производстве стекла, керамики, глазурей. Компонент красок, защищающих подводную часть судна от обрастания.

$\text{Cu}_2\text{S}$  используется как компонент полупроводниковых сплавов.

$\text{CuCl}$  — полуфабрикат в производстве металлической меди, поглотитель газов в процессе очистки ацетилен,  $\text{CO}$ , катализатор в органической химии; антиоксидант для растворов целлюлозы.

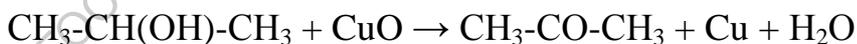
Хлорид меди (I) используется как катализатор в реакциях димеризации ацетилен с образованием винилацетилен, а также в реакции полимеризации при получении хлоропренового каучука.

$\text{CuO}$  — пигмент для стекла, керамики, эмалей, для приготовления электролитов в гальванотехнике, для получения оксидных катализаторов.

$\text{CuO}$  применяют при получении альдегидов при неполном окислении спиртов, например:



или при неполном окислении вторичных спиртов с образованием кетонов:



$\text{CuS}$  — черного цвета, нерастворим в воде, применяется в качестве пигмента в красках.

$\text{CuCl}_2$  — катализатор крекинг-процесса, декарбоксилирования, окислительно-восстановительных реакций органических веществ, протрава в процессе крашения тканей.

Медный купорос используют для протравливания семян и выделки кож, как пестицид и антисептическое и вяжущее лекарственное средство.

Безводный сульфат меди гигроскопичен, поглощая воду, проявляет свойства осушителя.

Медь один из наиболее подвижных тяжелых металлов в процессах выветривания горных пород. Подвижность меди существенно понижается в почвах за счет образования сульфидов, карбонатов и других малорастворимых соединений. Малой подвижностью меди в почвах обусловлено накопление меди в поверхностном слое. В результате хозяйственной деятельности человека может происходить загрязнение почвы соединениями меди. Медь становится токсичной для растений при превышении порогового значения 100 мг/кг. С суммарным речным стоком в океан поступают огромные массы химических элементов, в частности, медь выносится в составе *взвешенных/растворенных форм* –1,51/0,28 (млн.т). Из этого количества более 92% выпадает в краевых морях, особенно на участках устьев рек, и лишь 7,8% достигает глубоководных областей океана.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. Чернышевского

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Для контроля степени освоения предложенного материала приведены задания в тестовой форме. Для закрепления изученного материала рекомендуем не только отмечать номера правильных ответов, но и писать необходимые для объяснения уравнения химических реакций.

1. Оксид меди (II) проявляет основные свойства в:



2. В водном растворе соединения меди (II) имеют голубую окраску, которая обусловлена наличием:

- 1) ионов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$             2) ионов  $\text{Cu}^{2+}$   
3) неполностью заполненного d-подуровня  
4) полностью заполненного d-подуровня

3. В водном растворе равновесие  $2\text{Cu}^{+1} \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{+2}$  смещается вправо при добавлении растворов:

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$             2)  $\text{HI}$             3)  $\text{HCN}$             4)  $\text{NaOH}$

4. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с карбонатом натрия и составьте название медьсодержащего продукта.

5. Какие вещества образуются при электролизе раствора сульфата меди (II) на инертных электродах:

- 1)  $\text{Cu}$             2)  $\text{Cl}_2$             3)  $\text{O}_2$             4)  $\text{H}_2\text{SO}_4$             5)  $\text{H}_2$

6. Устойчивость соединений меди (II) в водном растворе обусловлена:

- 1) высокой энергией гидратации аквакомплекса;  
2) минимальным значением 1-го потенциала ионизации атома меди в подгруппе;  
3) минимальным значением 1-го и 2-го потенциалов ионизации атома меди в подгруппе;  
4) большим значением ионного радиуса аквакомплекса.

7. При помощи каких соединений можно обнаружить в растворе ион  $\text{Cu}^{2+}$ ?

- 1)  $K_4[Fe(CN)_6]$       2)  $NH_3$  водн.      3)  $H_2O_2$       4)  $K_3[Fe(CN)_6]$

8. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в правой части уравнения:  $CuCl_2 + N_2H_4 + NaOH \rightarrow$

9. Число неспаренных электронов в атоме меди в основном состоянии:

- 1) 2      2) 1      3) 3      4) 0

10. Гидроксид меди (II) проявляет кислотные свойства в:

- 1)  $Cu(OH)_2 + NaOH_{\text{конц.}} \xrightarrow{t}$       3)  $Cu(OH)_2 + NH_3 \text{ водн.} \rightarrow$   
2)  $Cu(OH)_2 + HCl_{\text{разб.}} \rightarrow$       4)  $Cu(OH)_2 + K_2S_2O_8 + KOH \rightarrow$

11. В водном растворе равновесие  $2Cu^{+1} \rightleftharpoons Cu^0 + Cu^{+2}$  смещается влево, если:

- 1) образуется малорастворимое соединение Cu (I);  
2) образуется малорастворимое соединение Cu (II);  
3) образуется устойчивый комплекс Cu (I);  
4) образуется устойчивый комплекс Cu (II).

12. Оксид меди (II) растворяется в:

- 1)  $HNO_3$  разб.      3)  $NaOH$  разб.      5)  $NH_3 + H_2O$   
2)  $HCl$  разб.      4)  $NaOH$  конц., t      6)  $H_2O$

13. Гидроксид меди (II) проявляет кислотные свойства в:

- 1)  $Cu(OH)_2 + NaOH_{\text{конц.}} \xrightarrow{t}$       3)  $Cu(OH)_2 + NH_3 \text{ водн.} \rightarrow$   
2)  $Cu(OH)_2 + HCl_{\text{разб.}} \rightarrow$       4)  $Cu(OH)_2 + K_2S_2O_8 + KOH \rightarrow$

14. Для получения технической меди используют:

- 1)  $CuSO_4 \text{ водн.} + Hg \rightarrow$       3)  $CuSO_4 \text{ тв.} + Na_2CO_3 \text{ тв.} + C \xrightarrow{t}$   
2)  $Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t}$       4)  $CuSO_4 \text{ водн.} + Zn \rightarrow$

16. В результате каких реакций получается оксид меди (I):

- 1)  $CuS + O_2 \xrightarrow{t}$       3)  $CuSO_4 + N_2H_4 + NaOH \rightarrow$   
2)  $CuSO_4 + KOH \xrightarrow{t}$       4)  $CuSO_4 + C_6H_{12}O_6 + NaOH \xrightarrow{t}$

17. Устойчивость соединений меди (II) в водном растворе обусловлена:

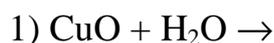
- 1) высокой энергией гидратации аквакомплекса;  
2) минимальным значением 1-го потенциала ионизации атома меди в подгруппе;

3) минимальным значением 1-го и 2-го потенциалов ионизации атома меди в подгруппе;

4) большим значением ионного радиуса аквакомплекса.

18. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части уравнения:  $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \rightarrow$

19. В результате каких реакций получается гидроксид меди (II):



20. Какие вещества образуются при термическом разложении нитрата меди (II):



21. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части уравнения:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$

22. Какие вещества подавляют гидролиз в растворе сульфата меди (II):



23. Подберите восстановитель для восстановления иона  $\text{Cu}^{2+}$  в стандартных условиях, если:



24. Напишите уравнение реакции взаимодействия гидроксида меди (II) с муравьиной кислотой при нагревании.

25. Гидроксид меди (II) является реагентом для определения функциональных групп:

1) в многоатомных спиртах при нагревании

2) в многоатомных спиртах без нагревания

3) альдегидной группы без нагревания



### Список использованной литературы

1. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник в 2-х томах. – М.: изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007.
2. Лидин Р.А. Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
3. Гельфман М.М., Юстратов В.П. Химия. Серия «Учебники для ВУЗов. Специальная литература». – СПб.: Лань, 2000. – 480 с.
4. Общая химия. Биофизическая химия биогенных элементов: учебник для ВУЗов / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2000. - 560 с.
5. Зеленин К.М. Химия. – СПб.: Спец. лит-ра, 1997. – 688 с.
6. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для технических направлений и спец. ВУЗов. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
7. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: учебник для ВУЗов. – М.: Высш. шк., 1994. – 610 с.
8. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П. Общая и неорганическая химия в вопросах: пособие для ВУЗов / Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
9. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии. – М.: Просвещение, Учеб. лит-ра, 1997. – 256 с.
10. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учебное пособие. М.: Высш. шк., изд. Центр «Академия», 1999. – 368 с.
11. Химическая технология неорганических веществ: в 2-х книгах, учебное пособие / Под. Ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высш. шк., 2002.
12. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. – М.: Мир, 2004, - 368 с.
13. Кожина Л.Ф., Капустина Е.В. Количественные характеристики окислительно-восстановительных процессов: Учебное пособие. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008- 64с.

14. Кожина. Л.Ф., Захарова Т.В., Макушова Г.Н. Химия комплексных соединений: Учебное пособие. 2 –е изд., перераб. и доп. – Саратов: Изд-во Саратовского Ун-та, 2011. – 99 с.
15. Стрельникова Л.Н. Из чего все сделано? Рассказы о веществе/ под ред. Г. Эрлиха. – М.: Яуза-пресс, 2011. – 208 с.
16. Кривенко В.В., Хмелевская А.В., Потебря Г.П. Литотерапия: Лечение минералами. – М.: Педагогика-Пресс, 1993. – 224 с.
17. Самсонов Я.П., Туринге А.П. Самоцветы СССР: Справочное пособие/ - под ред. В.И. Смирнова. – М.: Недра, 1985. – 335 с.
18. Леенсон И.А. Занимательная химия. 8-11 кл.: В 2 ч. Ч.2. – М. – Дрофа, 1006. – 224 с.
19. Колесников Г.А., Рожков А.М. Ордена и медали СССР. М. : Воениздат. – 1983. – 299 с.
20. Неорганическая химия. Подготовка к ЕГЭ. 10-11 классы. Задания и решения Тренировочная тетрадь: учебно-методическое пособие/ Под. ред. В.Н. Доронькина. – Ростов н/ Д: Легион, 2013. - 217 с.
21. N.E. Markina, M.V. Pozharov, A.V. Markin Synthesis of Copper(I) Oxide Particles with Variable Color: Demonstrating Size-Dependent Optical Properties for High School Students // Journal of Chemical Education, 2016, 93(4). pp. 704-707 **DOI:** 10.1021/acs.jchemed.5b00563