

ELEMENTI I PODGRUPE PERIODNOG SISTEMA

Bakar, srebro i zlato su elementi I podgrupe periodnog sistema. Često se nazivaju plemenitim metalima zato što se odlikuju velikom otpornošću prema koroziji. Sva tri metala su odlični provodnici toplote i elektriciteta.

Zbog pozitivne vrednosti standardnog elektrodnog potencijala nijedan od ova tri elementa se ne rastvara u kiselinama čiji anjoni nemaju oksidaciono dejstvo. Rastvaraju se u kiselinama čiji anjoni imaju oksidaciono dejstvo (Cu i Ag) dok je za rastvaranje zlata potrebno i prisustvo ionova koji sa Au^{+III} daju stabilan kompleksni jon, pa se zlato praktično rastvara samo u carskoj vodi^{x)} uz stvaranje tetrahloroaurat(III)-jona, $[\text{AuCl}_4]^-$.

Atomi bakra, srebra i zlata imaju elektronsku konfiguraciju $(n-1)d^{10}ns^1$, pa bi na osnovu nje moglo da se očekuje da je njihovo jedino oksidaciono stanje +I. Međutim, dok je za srebro najstabilnije oksidaciono stanje +I, kod bakra je stabilnije oksidaciono stanje +II, a kod zlata čak +III. Prema tome, oni se ponašaju kao prelazni metali, pošto u stvaranju hemijskih veza učestvuju i njihovi d-elektroni.

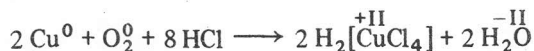
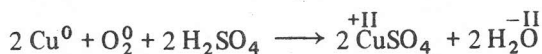
BAKAR

Stepen oksidacije O (elementarno stanje)

Bakar je metal karakteristične crvenkaste boje. Na vazduhu se primetno menja i lagano reaguje sa vazдушnim kiseonikom prevlačeći se opnom crvenog oksida bakra Cu_2O . Na vazduhu, a u prisustvu ugljen-dioksida, bakar se prevlači slojem baznog karbonata zelene boje koji predstavlja „patinu“.



U naponskom nizu metala bakar je iza vodonika, pa se ne „rastvara“ u kiselinama uz istiskivanje vodonika, tj. „rastvara se“ samo u kiselinama čiji anjoni imaju oksidaciona svojstva, kao što su napr. azotna kiselina i koncentrovana sumporna kiselina. Pri rastvaranju u ovim kiselinama izdvajaju se kao gasovi NO_2 (sa konc. HNO_3) ili NO (sa razbl. HNO_3), odnosno SO_2 (sa konc. H_2SO_4). U prisustvu vazdušnog kiseonika, tj. uz prođuvavanje, bakar može da se rastvori i u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini, ili u razblaženoj sumpornoj kiselini; međutim u ovim slučajevima kiseline ne učestvuju kao oksidansi:

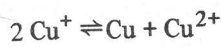


x) Carska voda je smeša koncentrovane hlorovodonične kiseline i koncentrovane azotne kiseline u zapreminskom odnosu 3:1

U jedinjenjima bakar se javlja u dva oksidaciona stanja +I i +II, jedinjenja sa oksidacionim stanjem +II su stabilnija.

Stepen oksidacije +I

U vodenim rastvorima su stabilni samo kompleksni jonovi bakra +I i jedinjenja bakra koja su slabo rastvorna u vodi jer u vodenom rastvoru $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ nije stabilan i pokazuje tendenciju za disproporcionisanjem:



Vrednost konstante ravnoteže:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = K = 10^6 \text{ mol/dm}^3$$

što pokazuje da se Cu^+ praktično potpuno disproporcioniše na Cu^{2+} i elementarni bakar.

Bakar +I gradi niz kompleksnih jonova. Kao ligandi u kompleksnim jonovima najčešće se javljaju: NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ i halogenid-jonovi.

Koordinacioni broj je 2 ili 4.

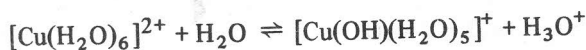
Do danas nije potvrđeno da postoji bakar(I)-hidroksid. Bakar(I)-oksid (Cu_2O) je crvene boje, nalazi se u prirodi kao mineral kuprit.

Jedinjenja bakra sa oksidacionim stanjem +I mogu da se dobiju redukcijom rastvora koji sadrže Cu^{2+} jon pri čemu se za redukciju najčešće koriste sulfiti, jodidi, metalni bakar, šećeri i sl.

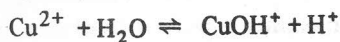
Jedinjenja bakra sa oksidacionim stanjem +I lako se oksidišu vazдушnim kiseonikom u jedinjenja bakra sa oksidacionim stanjem +II.

Stepen oksidacije +II

Rastvorna jedinjenja bakra sa stepenom oksidacije +II u vodenom rastvoru daju bakar(II)-jon. Bakar(II)-jon se zbog velike vrednosti toplote hidratacije u vodenom rastvoru nalazi u obliku hidratizanih jonova ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) mada se obično uprošćeno prikazuje samo kao Cu^{2+} . U vodenom rastvoru u bakar(II)-jon hidrolizuje usled reakcije



ili uprošćeno

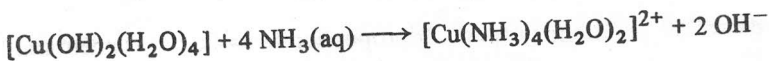


Zbog hidrolize soli bakra i jakih kiselina u vodenom rastvoru pokazuju kiselu reakciju.

Najpoznatija so bakra je bakar(II)-sulfat, koja iz vodenog rastvora kristališe u obliku kristalohidrata plave boje $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ („plavi kamen“). Anhidrovani bakar(II)-sulfat je bele boje i koristi se za dokazivanje malih količina vode (npr. u alkoholu) pošto usled hidratacije poplavi.

Dodatkom hidroksid-jonova rastvoru koji sadrži Cu^{2+} jon nastaje bakar(II)-hidroksid u vidu plavog želatinoznog taloga. Stvoreni talog se pri zagrevanju u vodenoj suspenziji dehidratirše i prelazi u oksid, CuO , crne boje. Bakar(II)-hidroksid se „rastvara“ u kiselinama, ali takođe reaguje i sa koncentrovanim rastvorima alkalnih hidroksida, dajući anjon $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$. Bakar(II)-oksid, CuO , crna nerastvorna supstanca, može se osim dehidratacijom hidroksida dobiti i zagrevanjem bakra na vazduhu.

Bakar sa oksidacionim brojem +II gradi kompleksna jedinjenja najčešće sa koordinacionim brojem 4 ili 6. Kompleksni katjon $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ima karakterističnu tamnoplavu boju, pa se koristi za dokazivanje prisustva bilo Cu^{2+} jona bilo molekula NH_3 . Ovaj jon se može dobiti i dejstvom amonijaka na talog bakar(II)-hidroksida:



pri čemu se obično kompleksni jon prikazuje uprošćeno kao $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Poznati su i kompleksni jonomi bakra(II) sa ligandima: Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i dr.

Soli bakra(II) većinom su rastvorne u vodi i kristališu iz vodenih rastvora kao kristalohidrati. Bakar(II)-jodid i bakar(II)-cijanid ne postaje jer jodid- i cijanid- jonomi redukuju bakar(II)-jonomove:



SREBRO

Stepen oksidacije O (elementarno stanje)

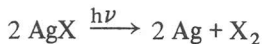
Srebro je beli sjajni metal, veoma kovan, a među metalima je najbolji provodnik toplote i elektriciteta. Mada se ne oksidiše atmosferskim kiseonikom, tamni na vazduhu, ako je u atmosferi prisutan vodonik-sulfid pa se površina metala prevlači crnim sulfidom srebra, Ag_2S , usled reakcije:



Srebro se prema kiselinama ponaša slično bakru, pošto je i ono u naponskom nizu iza vodonika; u kiselinama se ne „rastvara“ uz izdvajanje vodonika, a „rastvaraju“ ga kiseline čiji anjoni imaju oksidaciono dejstvo. U jedinjenjima se javlja u tri oksidaciona stanja: +I, +II, +III, pri čemu su stabilna samo jedinjenja sa oksidacionim stanjem +I, pa se zato u nazivima jedinjenja srebra obično ne označava njegov oksidacioni broj.

Stepen oksidacije +I

Hidroksid srebra nije izolovan. Smatra se da se AgOH odmah po stvaranju dehidratuje, pošto oksid srebra, Ag₂O, nastaje kao mrki talog dodatkom hidroksid-jonova rastvoru koji sadrži Ag⁺ jon. Oksid srebra, Ag₂O, ne može se dobiti direktnom oksidacijom srebra, pošto srebro ne reaguje sa kiseonikom. Oksid srebra ima bazna svojstva, nerastvoran je u vodi. U vodi je rastvoran mali broj soli srebra, a kao rastvorna so obično se koristi srebro-nitrat. Halogenidi srebra (osim srebro-florida) su nerastvorni u vodi, a rastvorljivost opada u nizu od srebro-hlorida ka srebro-jodidu. Srebro-hlorid se rastvara u amonijaku uz stvaranje kompleksnog jona [Ag(NH₃)₂]⁺. Soli srebra se razlažu pod uticajem svetlosti, pri čemu je to naročito izraženo kod halogenida srebra, koji se raspadaju na elementarno srebro i odgovarajući halogen:



Na ovom svojstvu zasniva se proces fotografisanja.

Jon Ag⁺ je bezbojan i gradi komplekse sa koordinacionim brojem 2 sa raznim ligandima: CN⁻, S₂O₃²⁻, NH₃ i dr.

Kompleks srebra sa tiosulfatnim jonima kao ligandima ima i praktičnu primenu. Na njegovom stvaranju se zasniva korišćenje natrijum-tiosulfata kao sredstva za fiksiranje u fotografiji, tj. za rastvaranje srebro-halogenida, koji nije redukovano do srebra i njegovo uklanjanje iz fotografske emulzije.

Redukcijom Ag^{+I} izdvaja se elementarno srebro zavisno od uslova reakcije u vidu amornog praha, hidrofobnog koloidnog rastvora ili u vidu tanke sjajne metalne prevlake (srebarno ogledalo).