

Элементы 11й группы

Лекции 14-15

Подгруппа меди

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |

Cu – медь, Ag – серебро, Au – золото

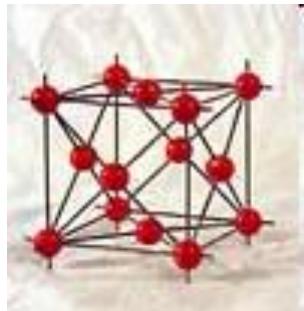
Свойства элементов

| | Cu | Ag | Au |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| Ат. № | 29 | 47 | 79 |
| Ат. Масса | 63.62 | 107.87 | 196.97 |
| Эл. Конф. | 3d ¹⁰ 4s ¹ | 4d ¹⁰ 5s ¹ | 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ |
| R(ат.), пм | 128 | 144 | 144 |
| I ₁ , эВ | 7.73 | 7.58 | 9.23 |
| I ₂ , эВ | 20.29 | 21.49 | 20.5 |
| I ₃ , эВ | 36.8 | 34.8 | 43.5 |
| χ(A-R) | 1.75 | 1.42 | 1.42 |
| A _e , эВ | 1.24 | 1.30 | 2.31 |
| C.O. | 1,2,(3) | 1,(2),(3) | (-1),1,(2),3,(5) |

Свойства металлов

| | Cu | Ag | Au |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Т.пл., °C | 1083 | 961 | 1047 |
| Т.кип., °C | 2540 | 2175 | 2947 |
| Δ_fH^0 , кДж/моль | 338.3 | 284.6 | 336.1 |
| d, г/см ³ | 8.94 | 10.50 | 19.32 |
| σ , См/м ($\cdot 10^6$) | 57 | 66.5 | 43.5 |
| $E^0(M^{1+}/M^0)$, В | +0.52 | +0.80 | +1.69 |
| $E^0(M^{2+}/M^0)$, В | +0.34 | +1.30 | — |
| $E^0(M^{3+}/M^0)$, В | — | +1.44 | +1.36 |

Структурный тип Cu
решетка кубическая
гранецентрированная



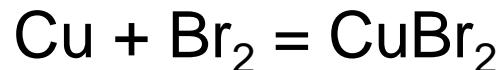
$E^0(M^{n+}/M^0) > 0$
(n = 1, 2, 3)
благородные металлы

Химические свойства Cu

1. Cu – наименее реакционноспособный 3d металл, единственный 3d металл с $E^0(M^{n+}/M^0) > 0$
2. Cu не растворяется в кислотах-неокислителях
3. Cu не растворяется в щелочах и H_2O_2
4. Cu реагирует с кислородом при нагревании

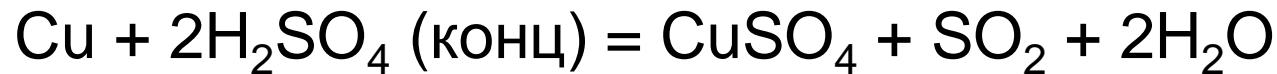


5. Cu реагирует с галогенами при нагревании

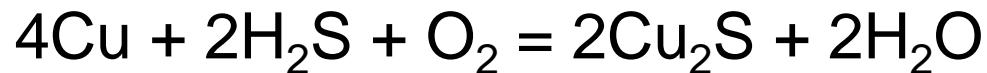
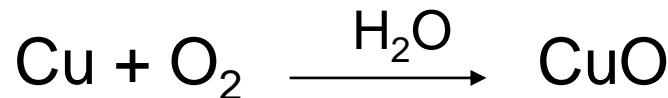


Химические свойства Cu

6. Cu растворяется в кислотах-окислителях



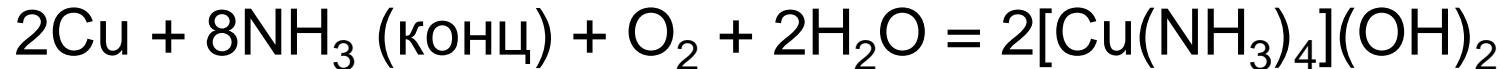
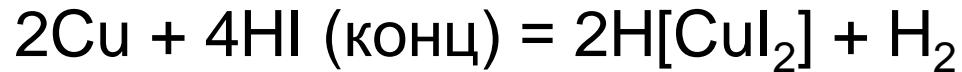
7. Cu тускнеет на воздухе в результате протекания различных реакций:



Цвингер, Дрезден

Химические свойства Cu

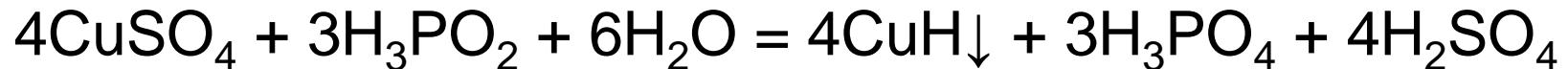
8. Cu растворяется в результате комплексообразования



9. Cu реагирует при нагревании с S, Se, Te, P, Si, B



10. Cu не реагирует с водородом, но гидрид известен

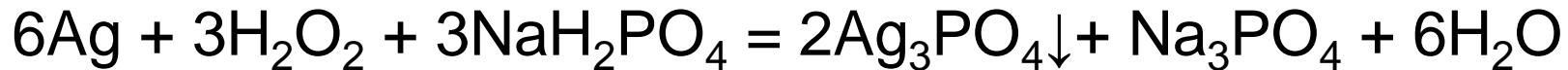
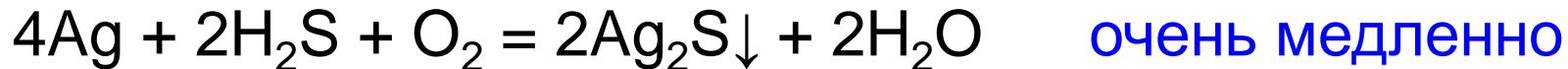
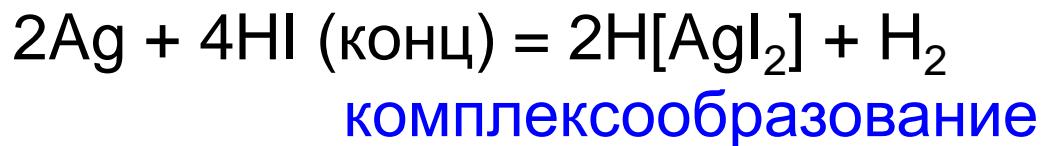
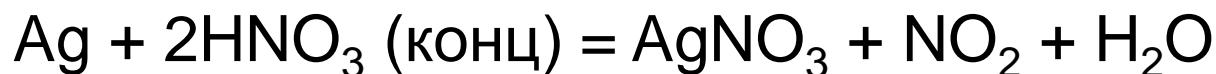


Химические свойства Ag, Au

1. Cu Ag Au

уменьшение химической активности

2. Ag, Au – благородные металлы, не реагируют с кислородом
3. Ag окисляется в кислой среде

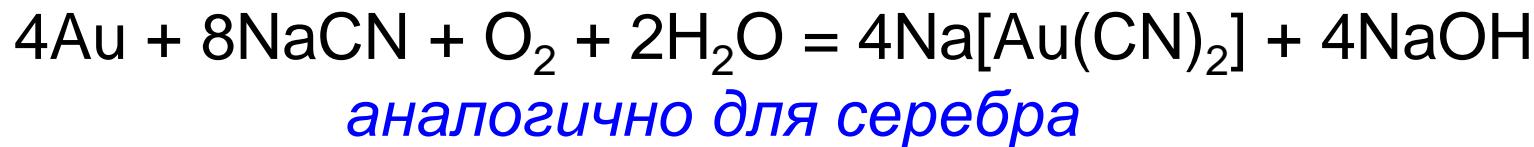


Химические свойства Cu, Ag, Au

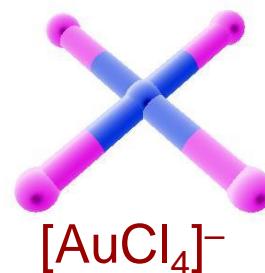
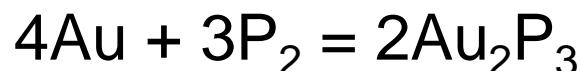
4. Au окисляется сильными окислителями



5. Ag, Au растворяются в цианидах



6. Ag, Au реагируют с галогенами, халькогенами, P, As



Получение Cu

1. Минералы Cu.

Сульфидные руды (80%),
основной минерал CuFeS_2 – халькопирит

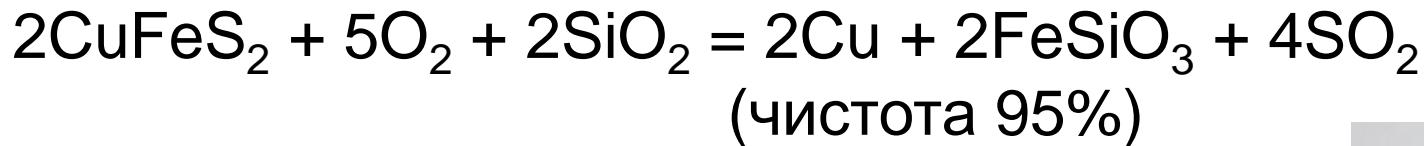


тетраэдрит

Другие минералы:

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ малахит, Cu_2O куприт, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ атакамит

2. Основные реакции:



Самородная медь \longrightarrow



Получение Ag, Au

1. Ag, Au преимущественно самородные.

Минералы:

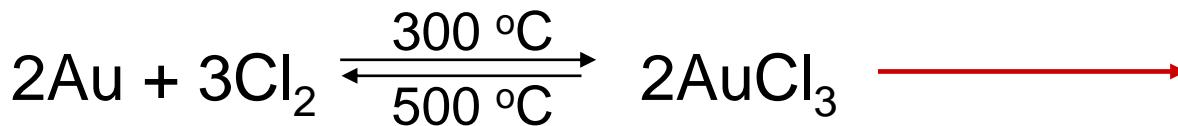
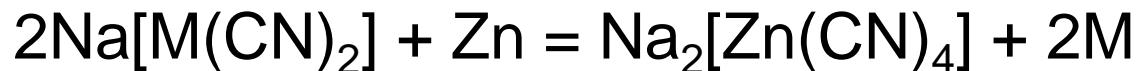
Ag_2S – аргентит,

$(Ag, Au)Te_2$ – сильванит



2. Этапы получения:

а) циано-вскрытие; б) выделение; в) очистка



Получение Ag, Au

1. Ag

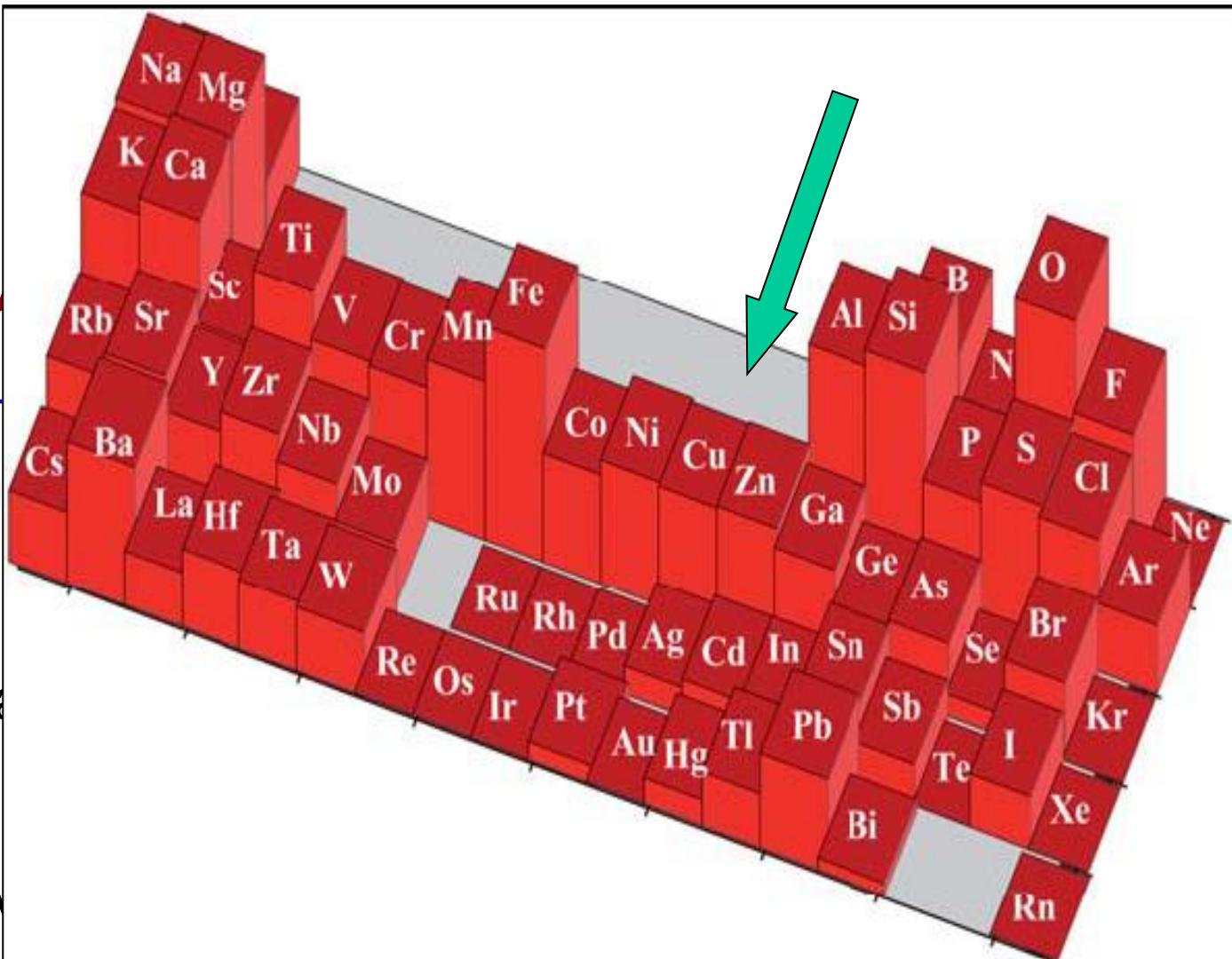
Ag₂S
(Ag, A)

2. ЭТ
а) ци

4M

2Na

2A



Применение Cu, Ag, Au

1. Cu, Ag, Au – монетные сплавы
2. Cu, Ag – электросплавы
3. Cu – производство фугицидов
4. Cu – производство катализаторов
5. Cu – ВТСП материалы
6. Cu, Ag, Au – ювелирные изделия
7. Ag – в фотографии
8. Cu, Ag, Au – лабораторная посуда, покрытия
9. Ag, Au – в медицине



Диаграмма Фроста для Cu, Ag, Au

Cu^{3+} , Ag^{2+} , Ag^{3+} , Au^{3+} -

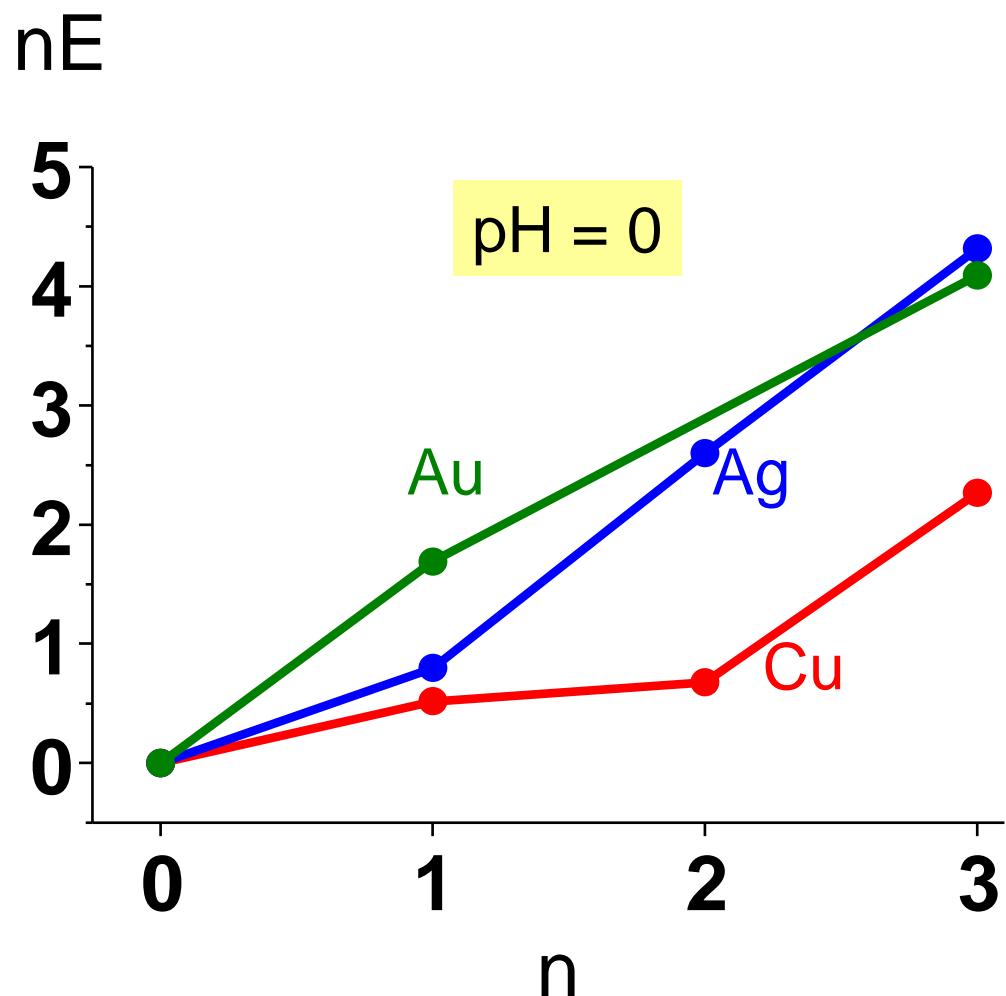
окислители

Cu^{1+} , Au^{1+} -

диспропорционируют в
водном растворе

Ag^{1+} , Cu^{2+} - наиболее

устойчивы в водном
растворе

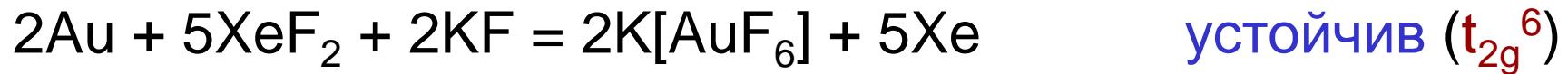
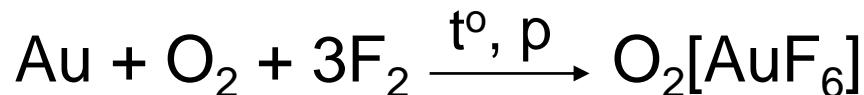
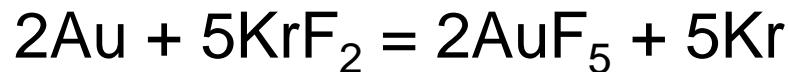


Высшие с.о. Cu, Ag, Au

1. Известны соединения Au(V) и Cu(IV)

только фторопроизводные

2. Соединения Au(V)



устойчив (t_{2g}^6)

Хорошие фторокислители

3. Соединения Cu(IV)



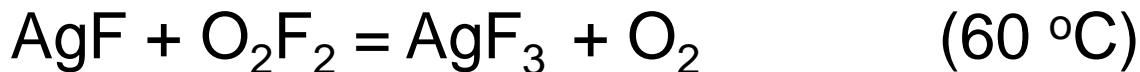
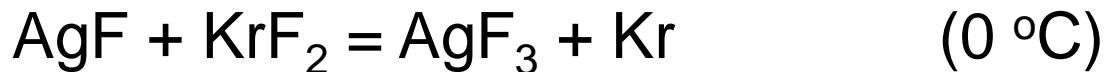
очень неустойчивы

Соединения Cu(III), Ag(III)

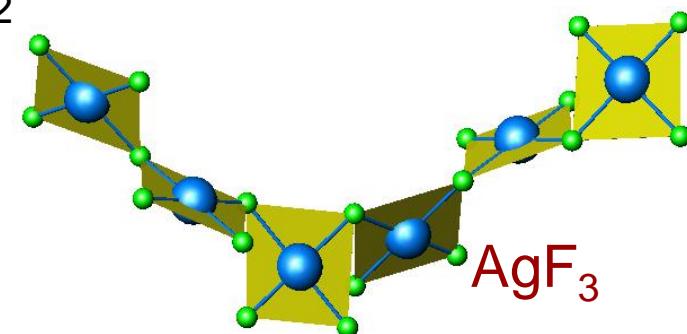
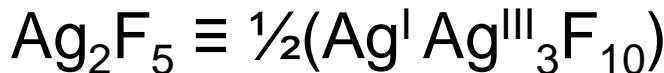
1. Галогениды Cu, Ag(III)

Известны только фториды

CuF_3 красный, очень неустойчив

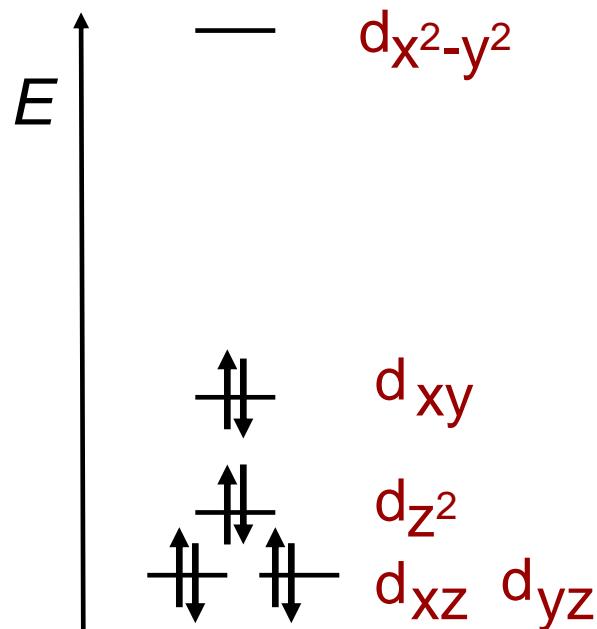
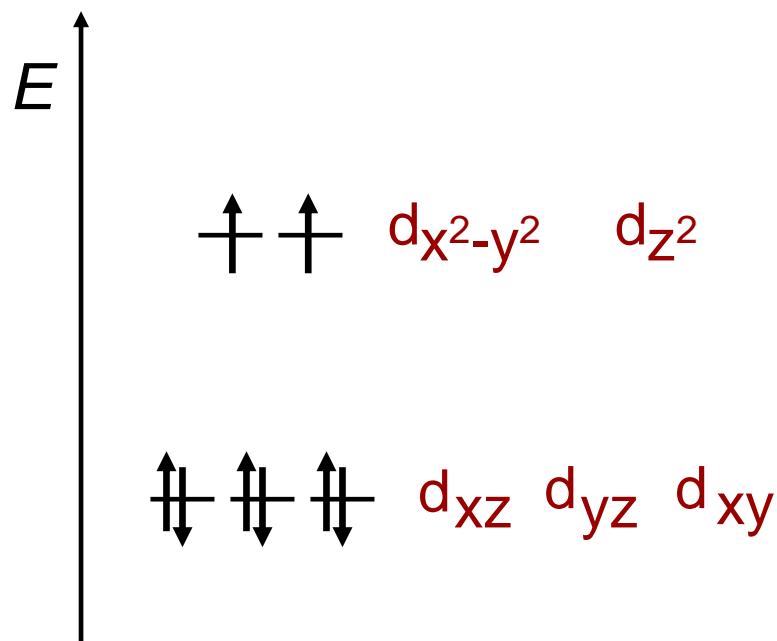
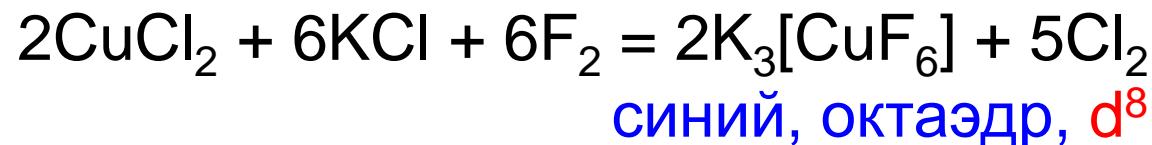


2. Известны Ag_2F_5 , Ag_3F_8



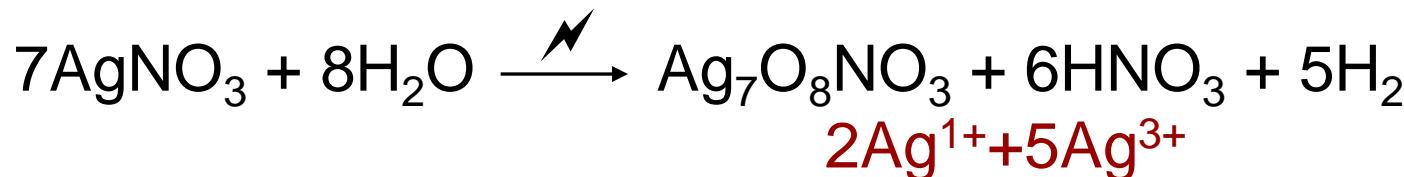
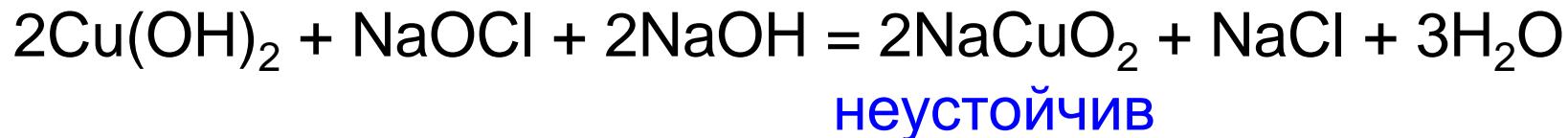
Соединения Cu(III), Ag(III)

3. Фторокомплексы Cu, Ag (III)



Соединения Cu(III), Ag(III)

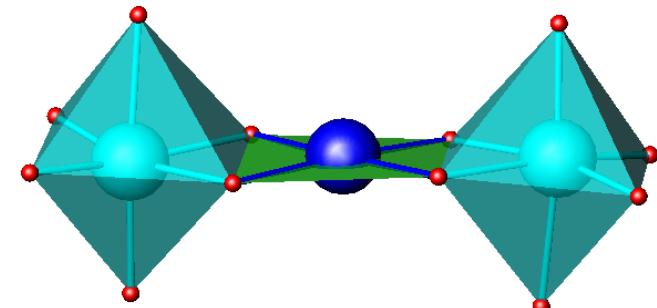
4. Кислородные соединения Cu, Ag (III)



Соединения общей формулы $[\text{Ag}_7\text{O}_8]\text{X}$

$\text{X} = \text{F}, \frac{1}{2}(\text{SO}_4), \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \dots$

5. Гетерополисоединения:



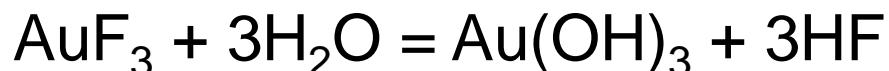
Соединения Au (III)

1. Галогениды

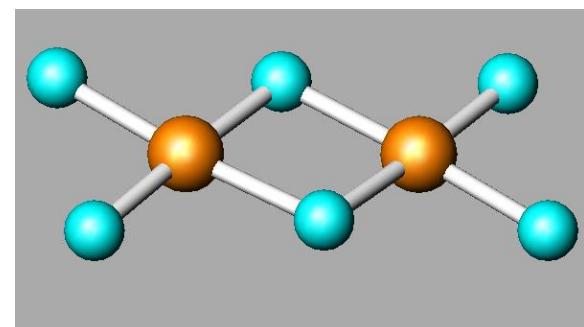
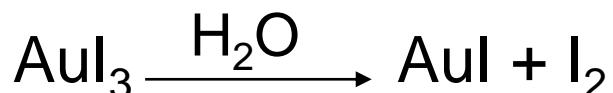
| | AuF_3 | AuCl_3 | AuBr_3 | AuI_3 |
|--------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | желтый | красный | коричневый | черный |
| Т.разл | 510°C | 255°C | 200°C | ~20°C |



Только AuF_3 гидролизуется нацело

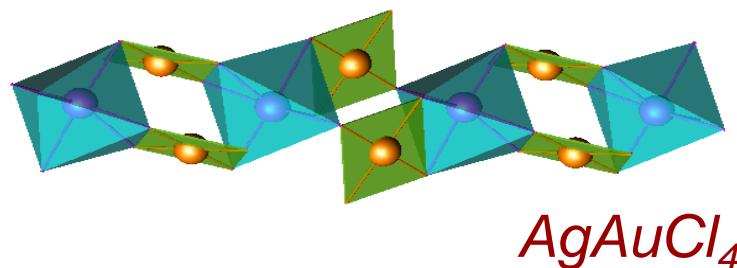
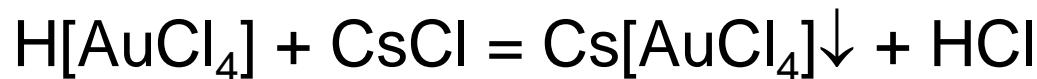
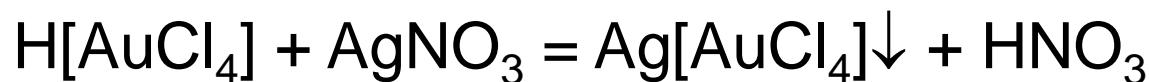
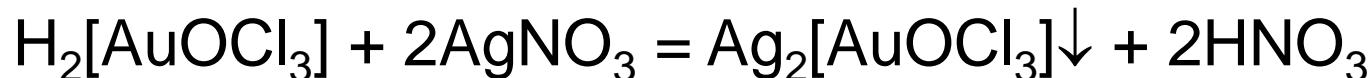
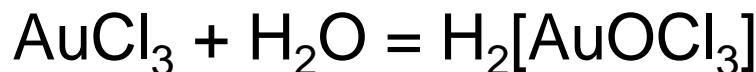


AuI_3 разлагается водой



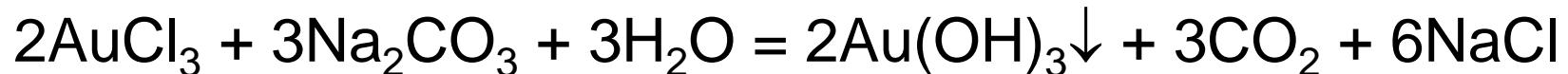
Соединения Au (III)

2. Галогенокомплексы

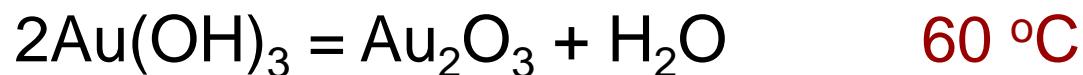
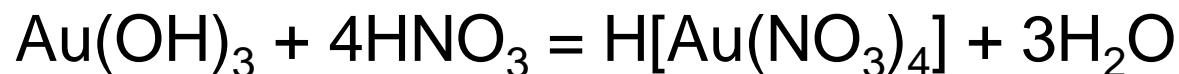


Соединения Au (III)

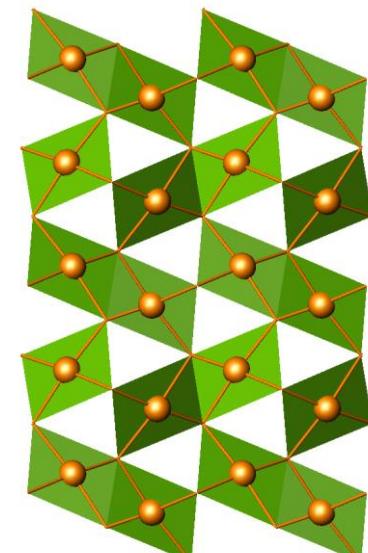
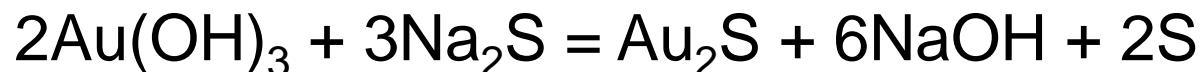
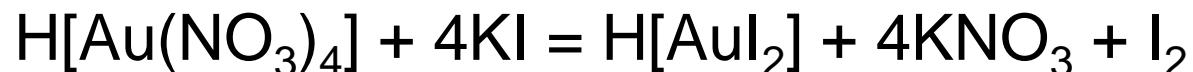
3. Оксид и гидроксид Au(III)



кислотный гидроксид



$$E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.20 \text{ В}$$

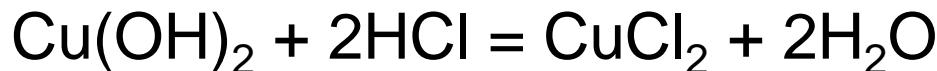


Соединения Cu(II)

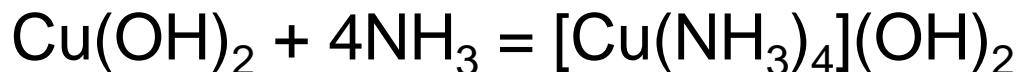
1. Оксид и гидроксид Cu(II)



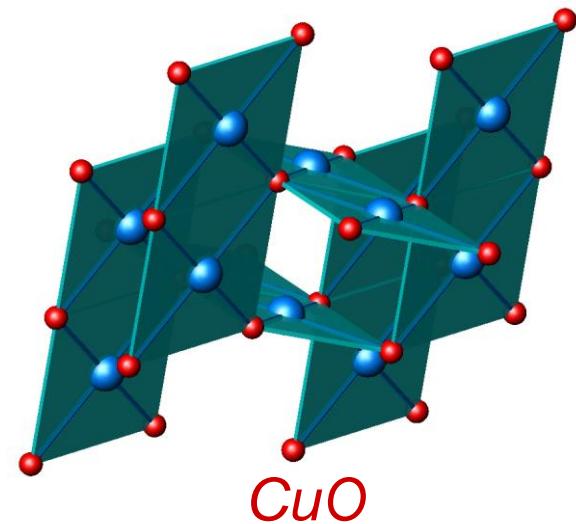
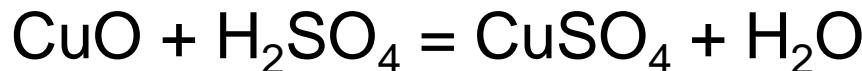
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – амфотерный оксид, $\text{pK}_a \approx 10$, $\text{pK}_b \approx 7$



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворим в результате комплексообразования

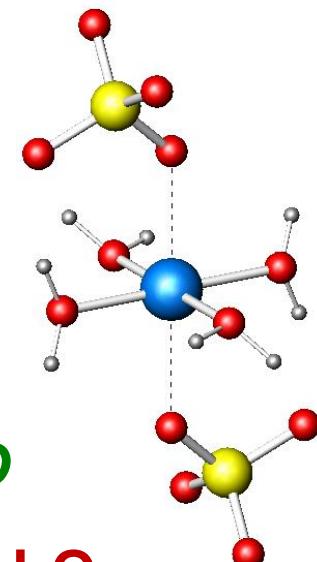
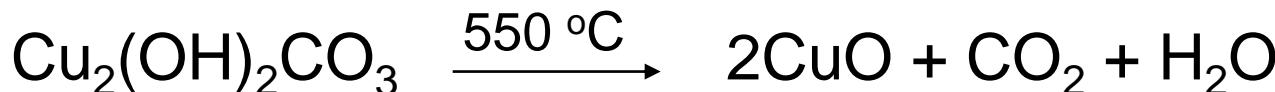
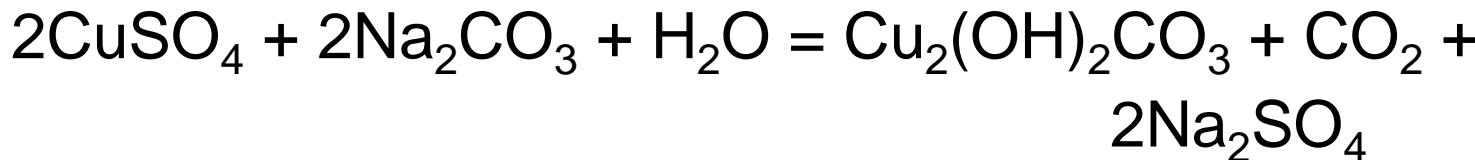
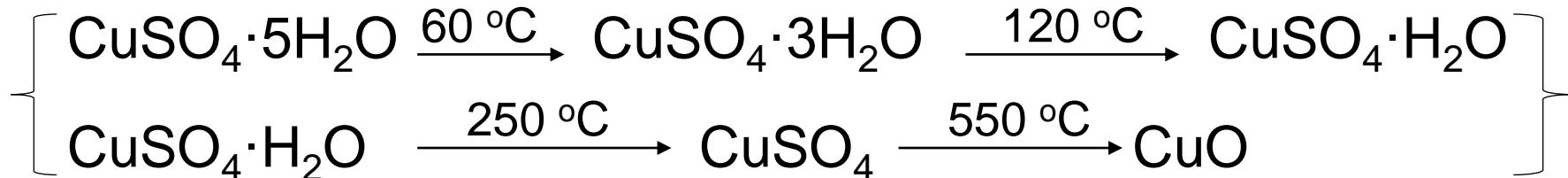


CuO растворим только в кислотах



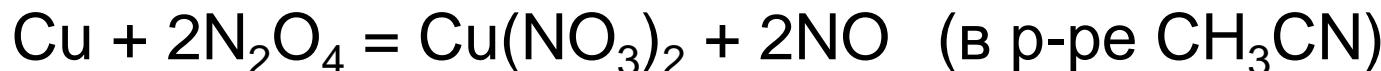
Соединения Cu(II)

2. Соли Cu(II)

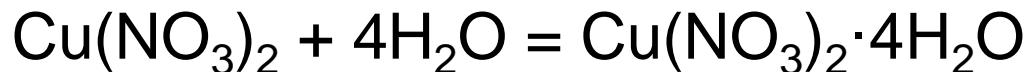


Соединения Cu(II)

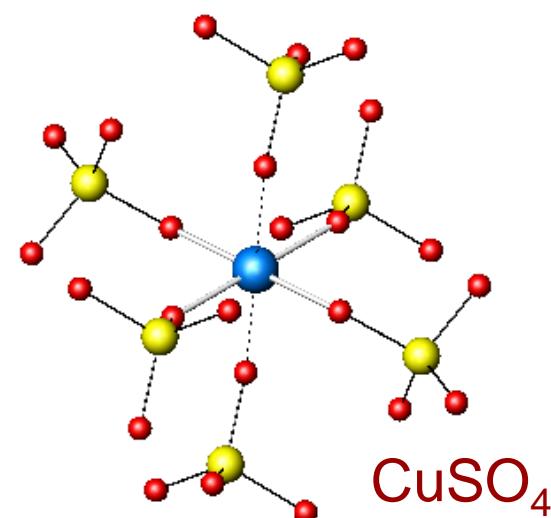
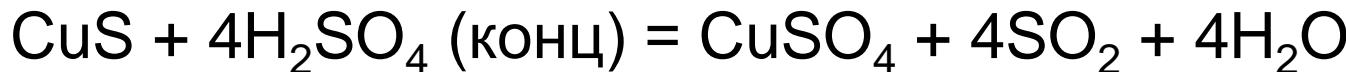
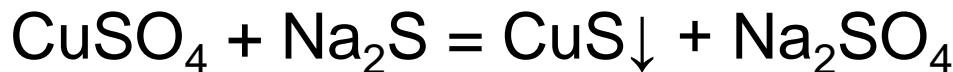
3. Безводные соли Cu(II)



$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, т.пл. = 212 °C (без разложения)

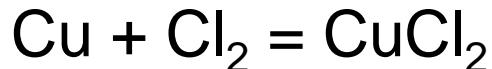


4. Сульфид Cu(II)



Галогениды Cu(II)

1. Получение



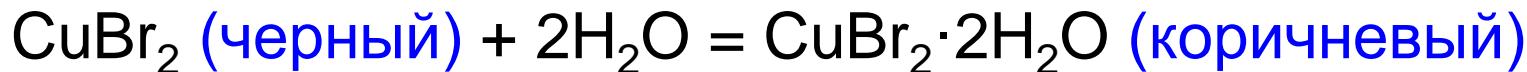
T.пл., °C

CuF₂ 770

CuCl₂ 596

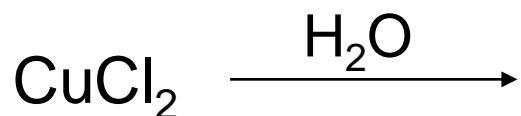
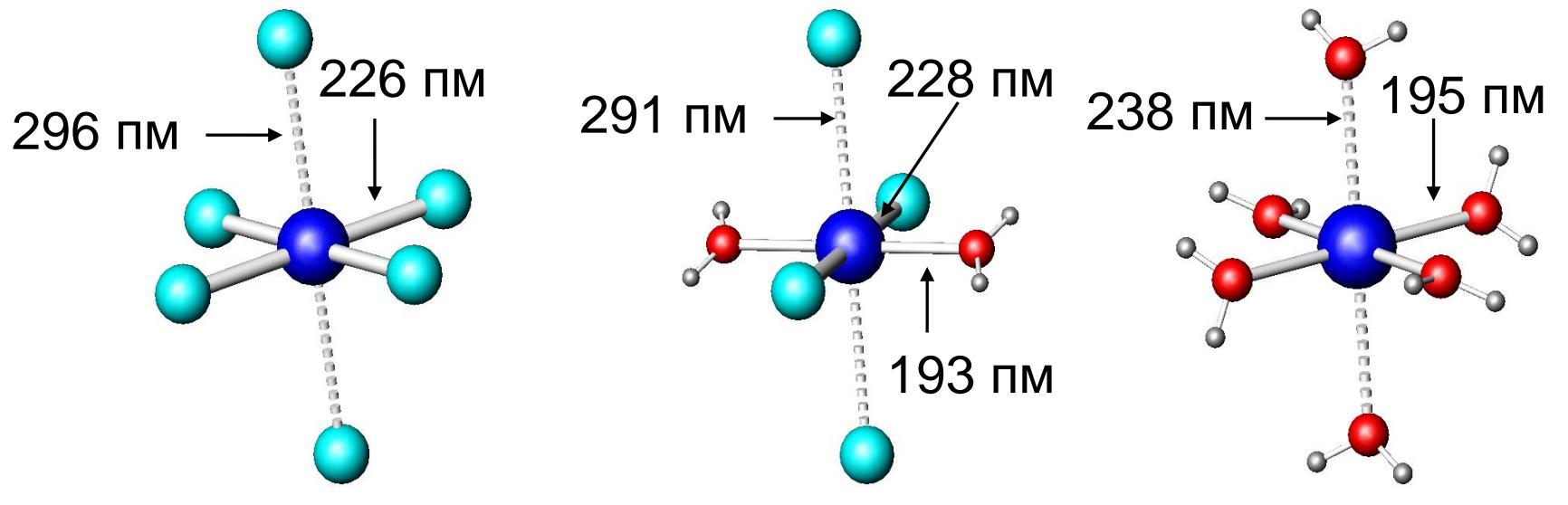
CuBr₂ 498

2. Гидратация

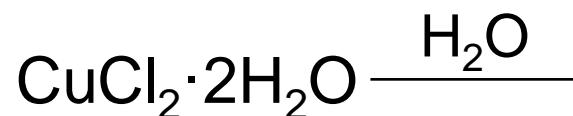


Галогениды Cu(II)

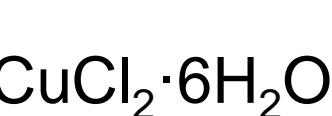
3. Координация



коричневый



зеленый



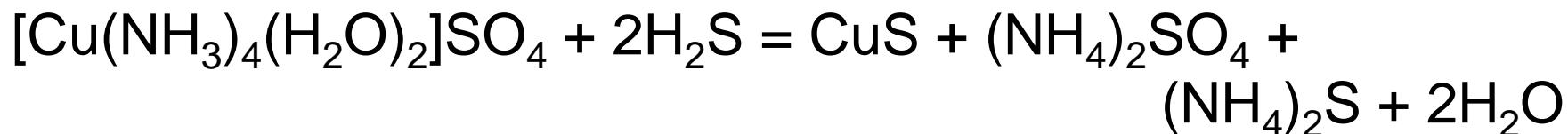
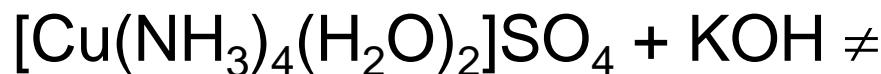
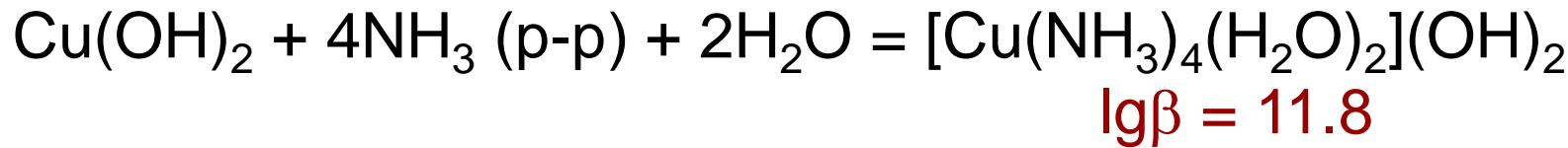
голубой



Ян-Теллеровское искажение

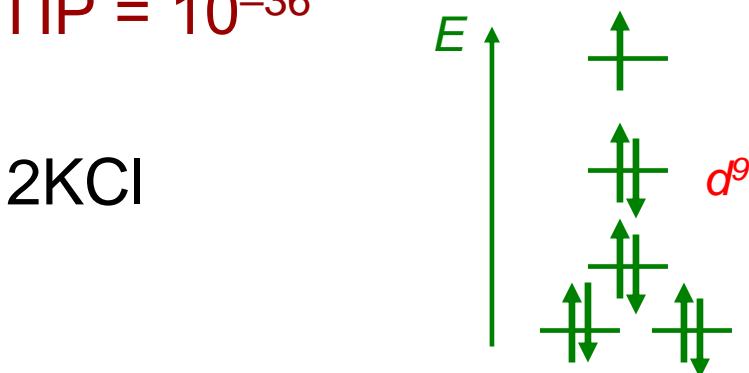
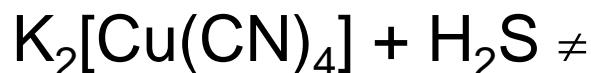
Комплексы Cu(II)

1. Аминокомплексы



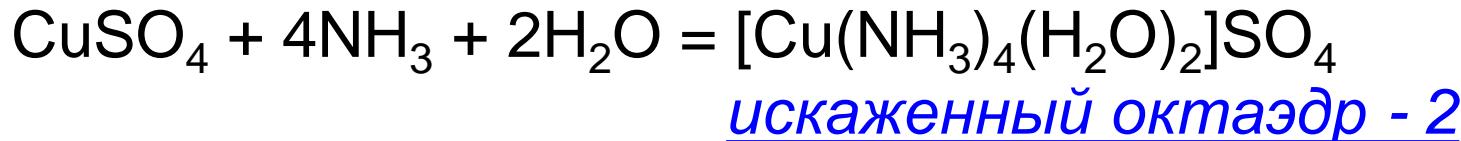
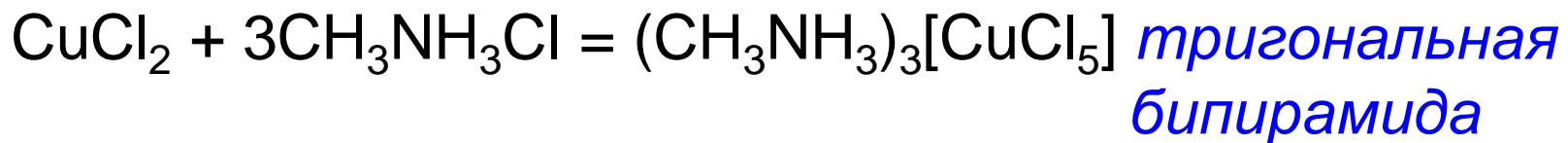
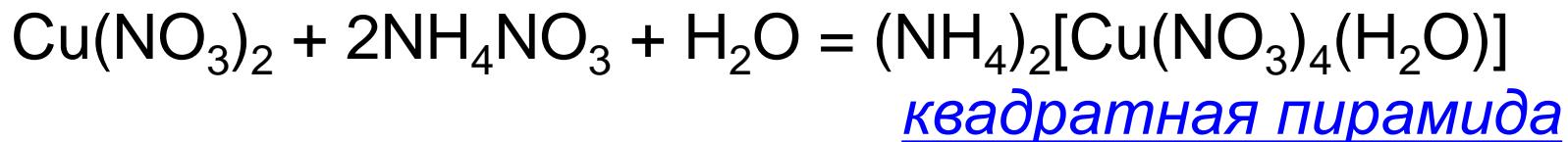
$$\text{ПР} = 10^{-36}$$

2. Цианокомплексы



Комплексы Cu(II)

3. Геометрия комплексов

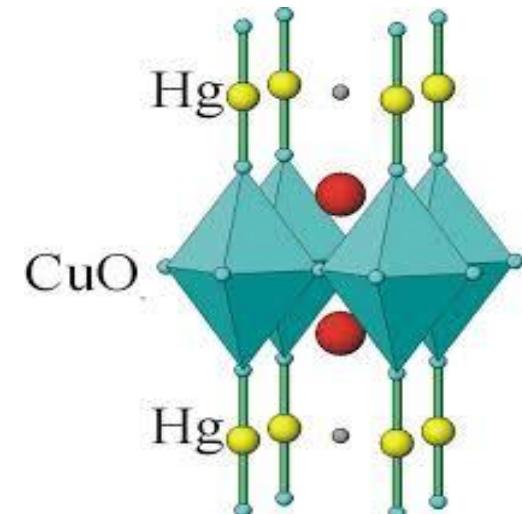
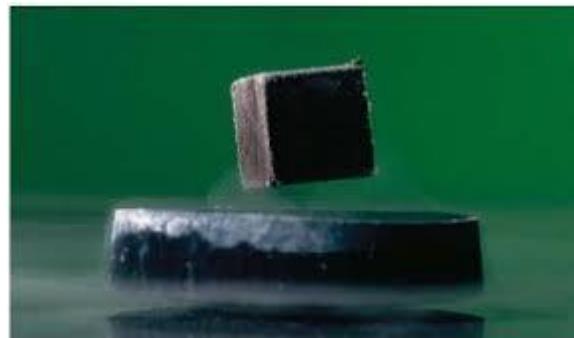
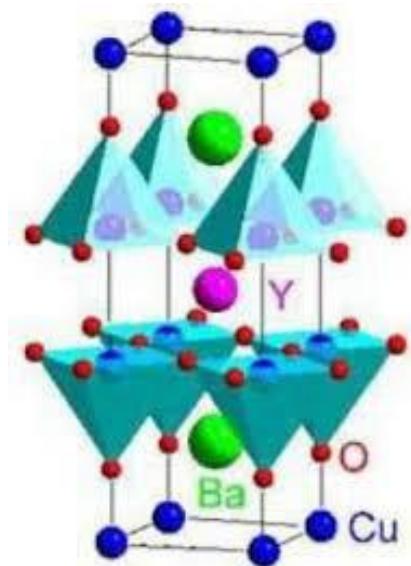


ВТСП на основе Cu(II)

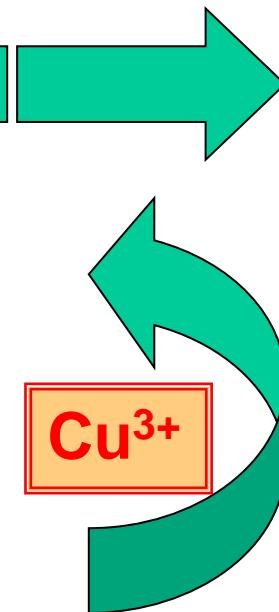
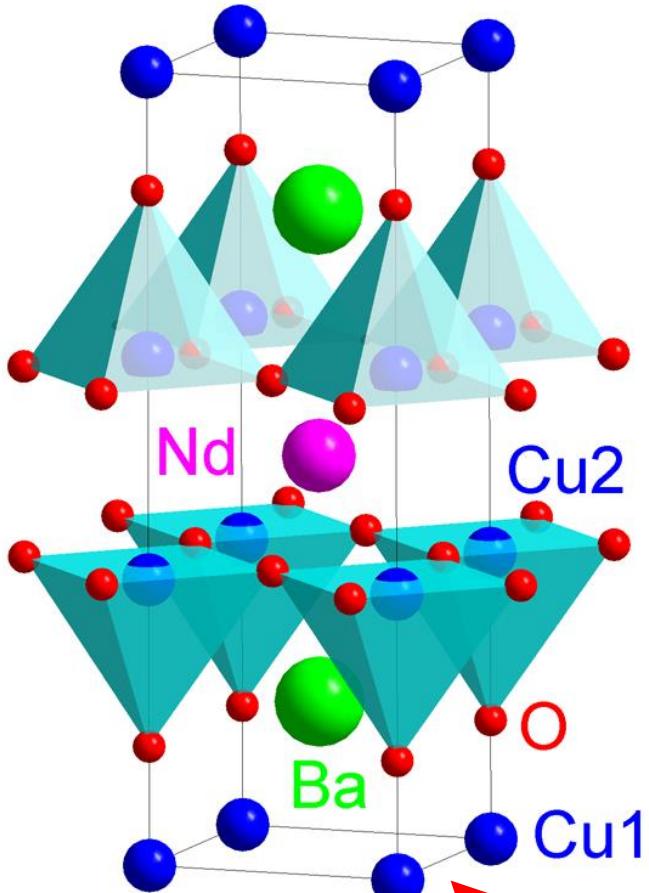
1. Сложные оксиды меди



2. Сверхпроводимость – явление протекания тока без сопротивления с полным выталкиванием магнитного поля

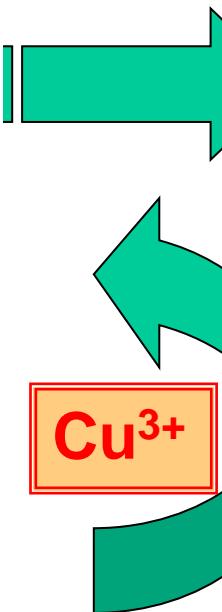
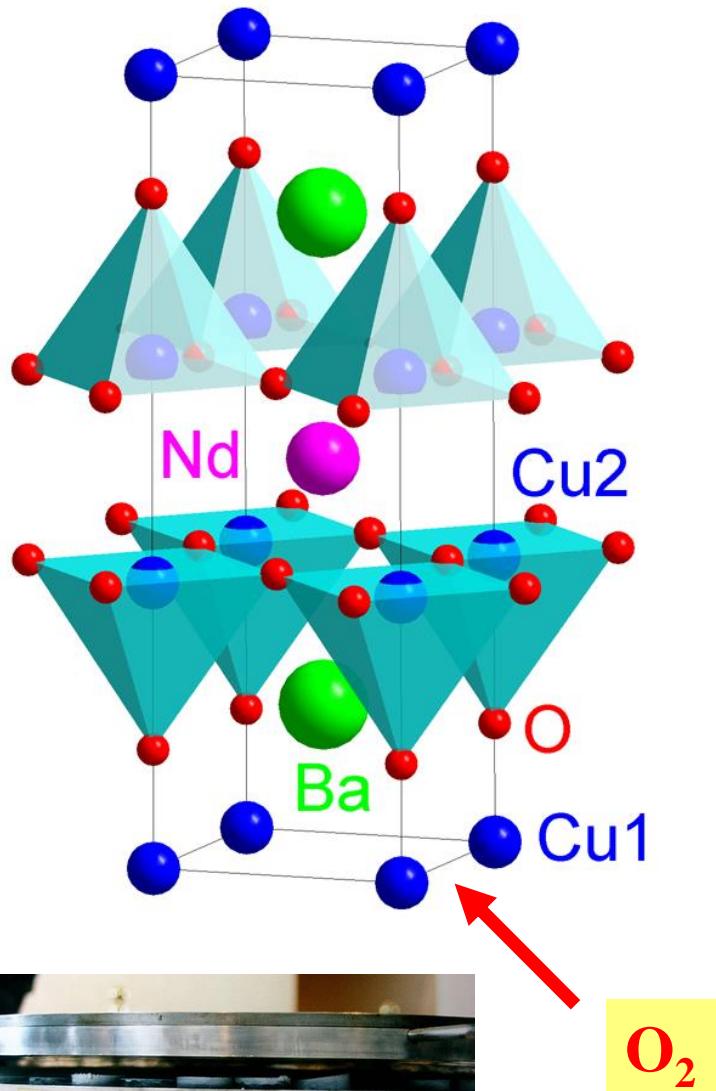


ВТСП на основе Cu(II)



Магнитная левитация (ISTEC)

ВТСΠ на осн

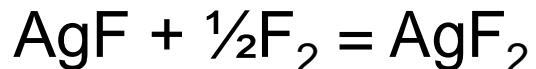


浮いた 土佐ノ海

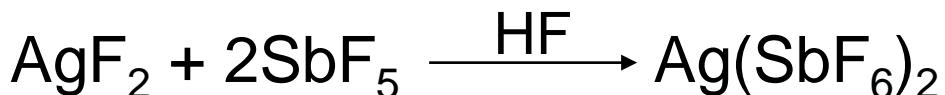
STEC)

Соединения Ag, Au (II)

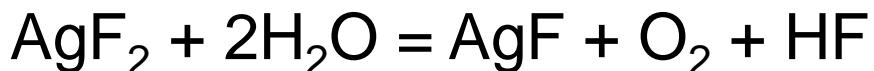
1. Фторид Ag(II)



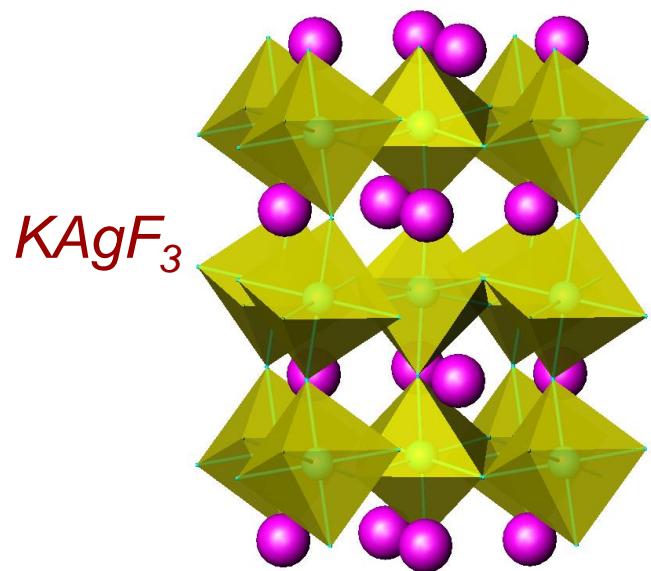
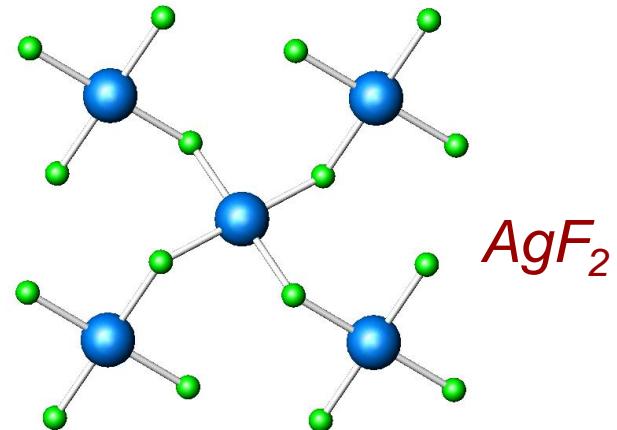
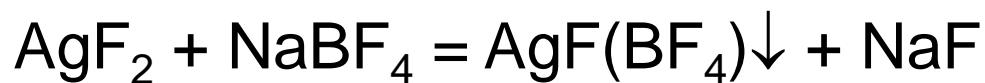
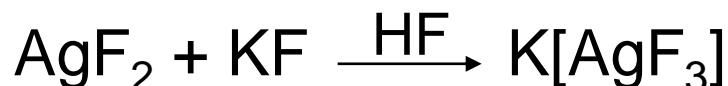
темно-коричневый, т.пл. 690 °C



окислитель



2. Фторокомплексы



Соединения Ag, Au (II)

3. Оксид Ag(II)



диамагнитен $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, т.разл. = 110 °C



$$E^0(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = 1.98 \text{ В}$$

4. Оксид Au(II). Только при высоком давлении



$$P = 2.5 \text{ ГПа}$$

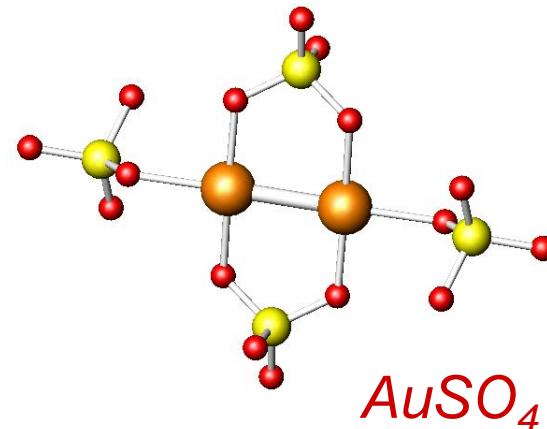
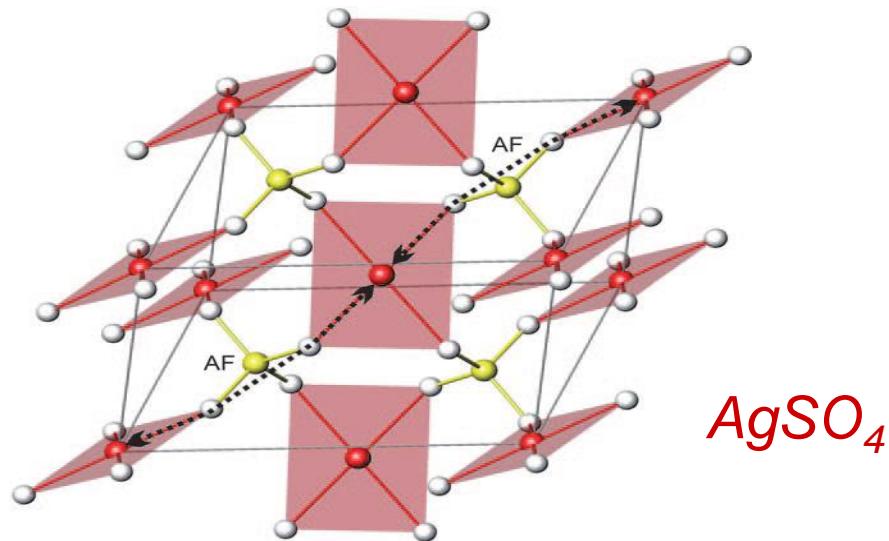
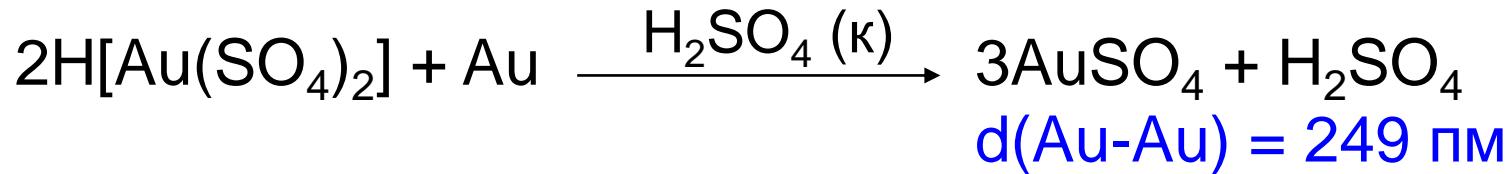


Соединения Ag, Au (II)

5. Соли Ag(II)

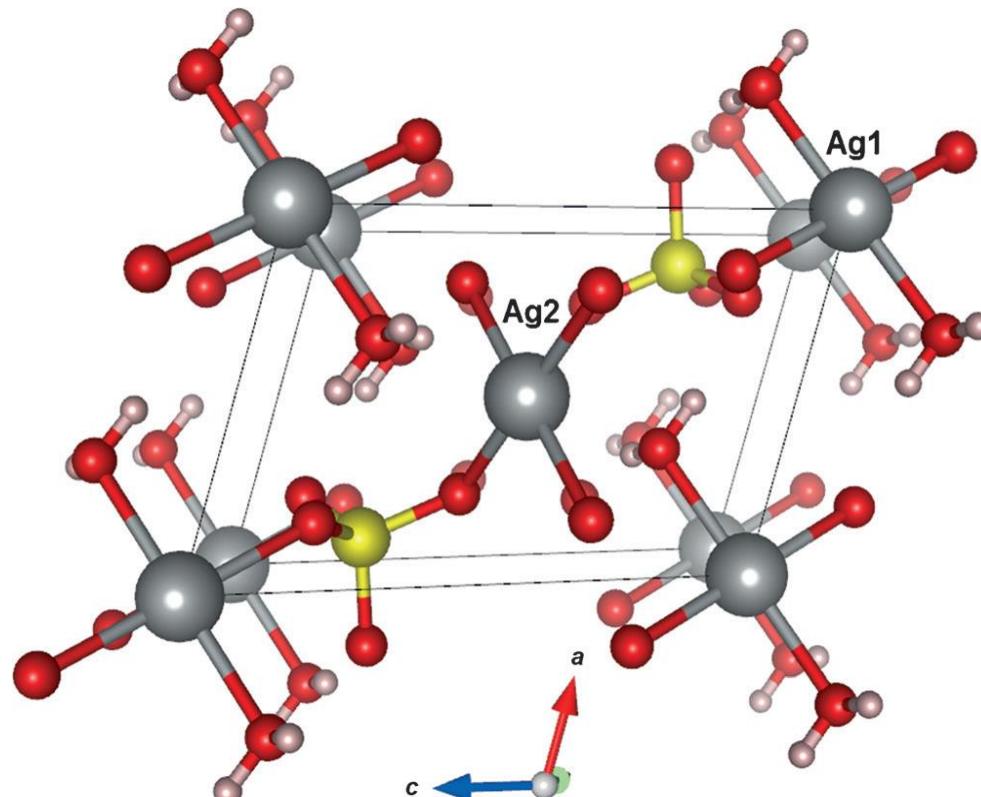


6. Соли Au(II)



Соединения Ag, Au (II)

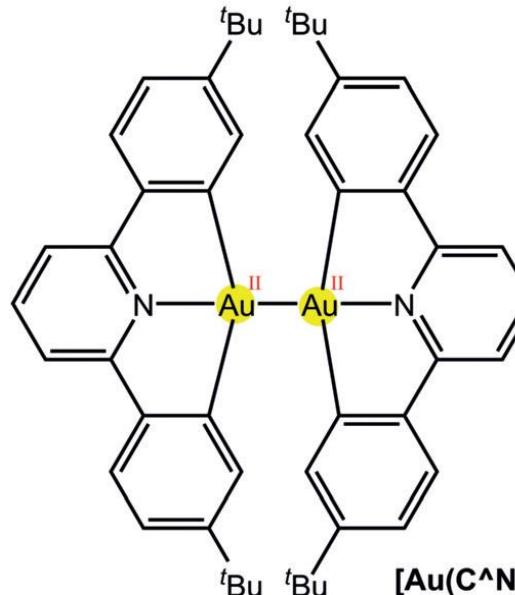
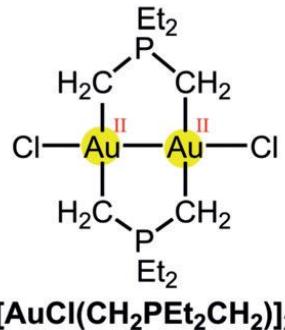
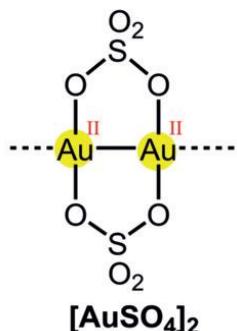
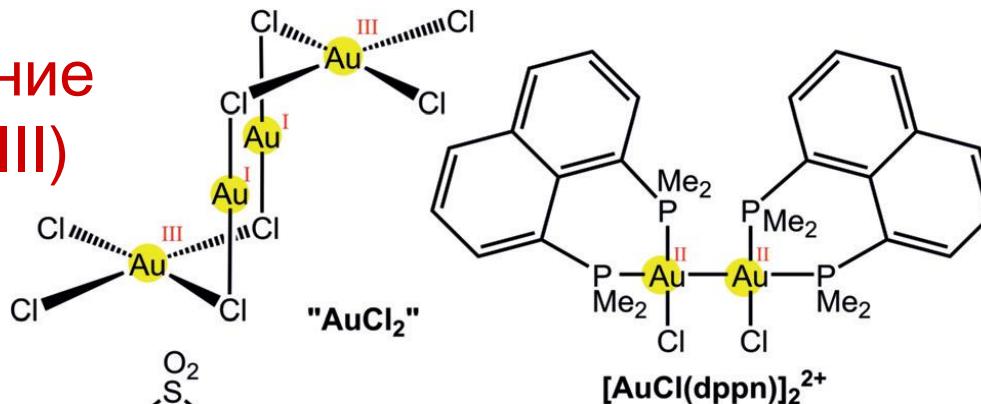
7. Гидраты солей Ag(II)



Соединения Ag, Au (II)

8. Биядерные производные Au(II)

Чередование
Au(I), Au(III)

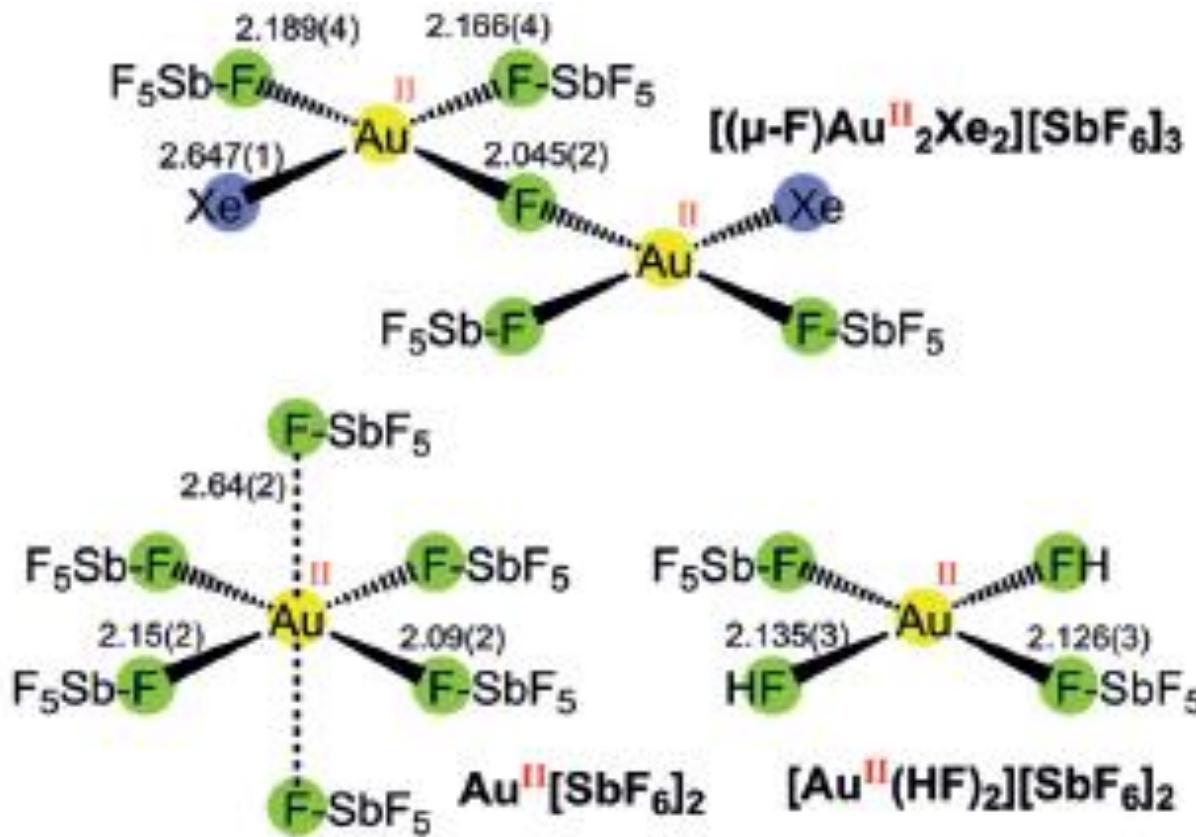


Димеры
Au(II) – Au(II)

Соединения Ag, Au (II)

9. Моноядерные производные Au(II)

только фторопроизводные!



Оксиды Cu, Ag, Au(I)



красный

т.пл. = 1236 °C

коричневый

т.разл. = 370 °C

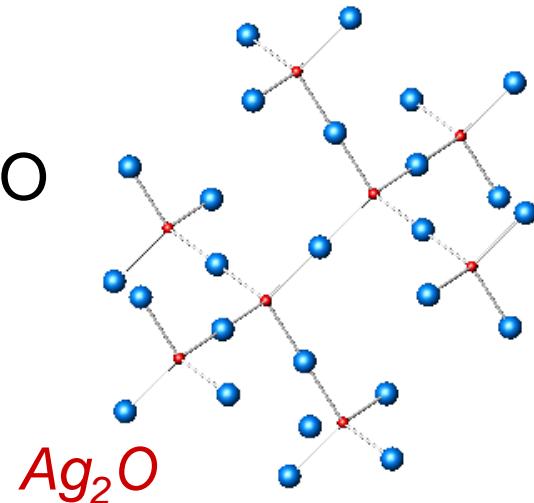
фиолетовый

т.разл. ≈ 200 °C

1. Получение

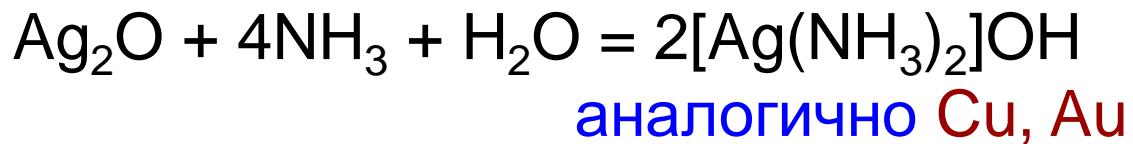
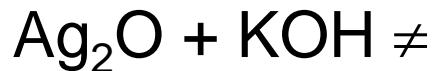
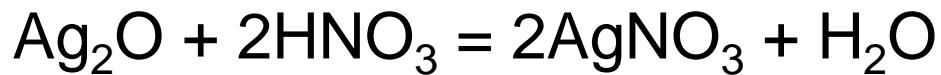


2. Также известны



Оксиды Cu, Ag, Au(I)

3. Оксиды нерастворимы в воде, гидроксиды неустойчивы



4. Cu₂O, Au₂O диспропорционируют в кислой среде



Галогениды Cu, Ag, Au(I)

—

CuCl

белый

т.пл. 450 °C

CuBr

светло-желтый

т.пл. 504 °C

CuI

белый

т.пл. 604 °C

AgF

коричневый

т.пл. 435 °C

AgCl

белый

т.пл. 457 °C

AgBr

светло-желтый

т.пл. 434 °C

AgI

желтый

т.пл. 560 °C

—

AuCl

светло-желтый

т.разл. 400 °C

AuBr

желтый

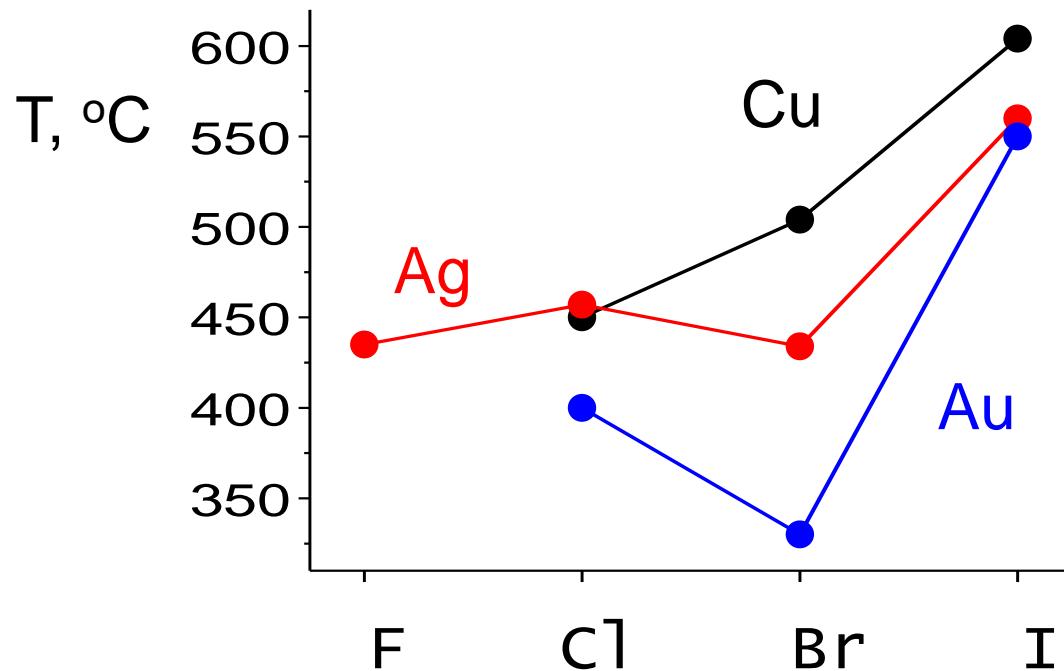
т.разл. 330 °C

AuI

оранжевый

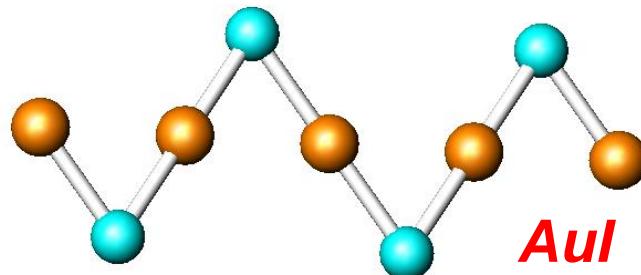
т.разл. 550 °C

Галогениды Cu, Ag, Au(I)



CuX, AgX – структуры NaCl, ZnS ;

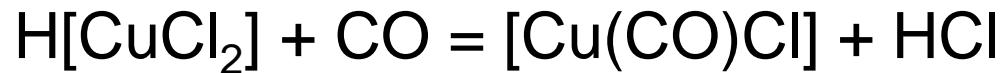
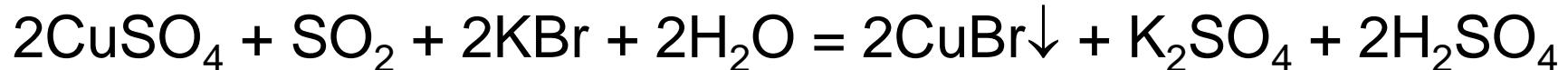
AuX – структура AuI



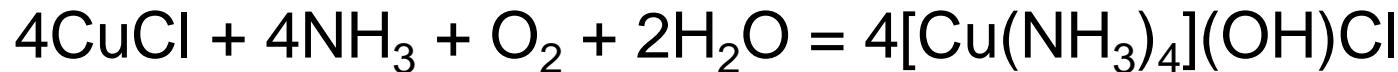
$d(\text{Au-I}) = 262 \text{ пм}$
 $\angle(\text{I-Au-I}) = 180^\circ$

Галогениды Cu(I)

1. Получение CuX и растворение за счет комплексообразования

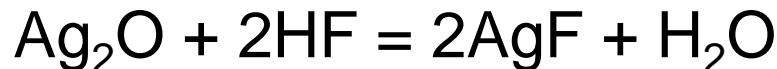


2. Окисление CuX в растворе, диспропорционирование CuF

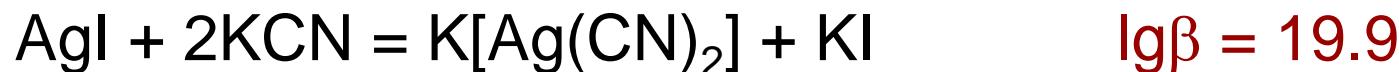
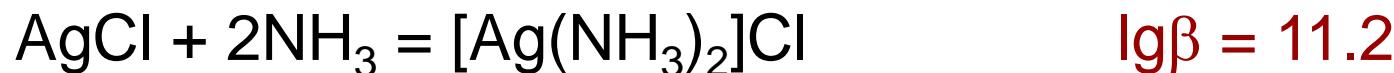


Галогениды Ag(I)

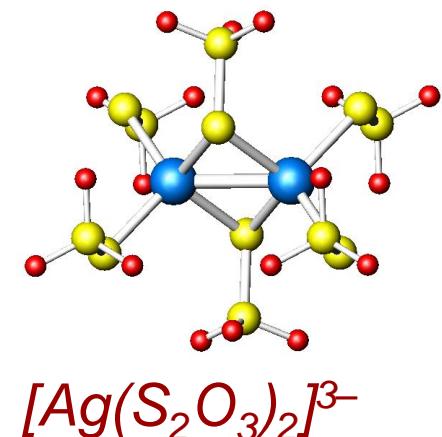
3. Только AgF растворим в воде



4. Растворение AgX за счет комплексообразования



5. Катионные комплексы AgX



Галогениды Au(I)

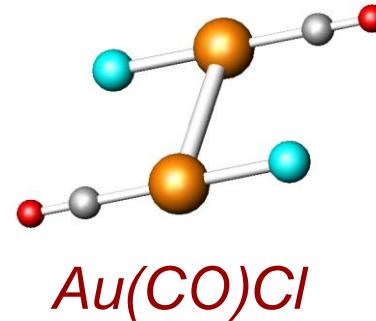
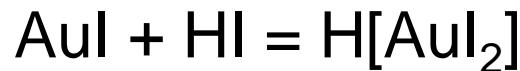
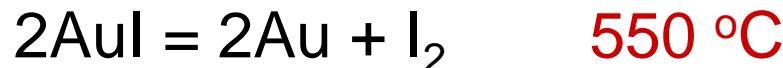
6. AuCl, AuBr разлагаются водой



7. AuCl, AuBr образуют галогенкарбонилы



8. AuI устойчив

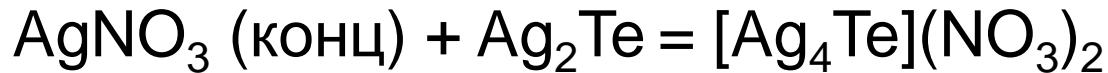


9. Получение AuX



Соединения Cu, Ag, Au (I)

1. Кислородные соли Ag(I)



2. Соли Ag^+ плохо растворимы, кроме

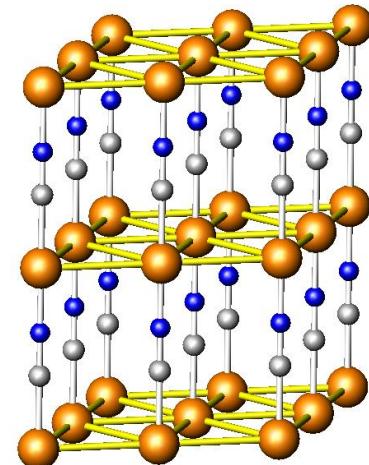
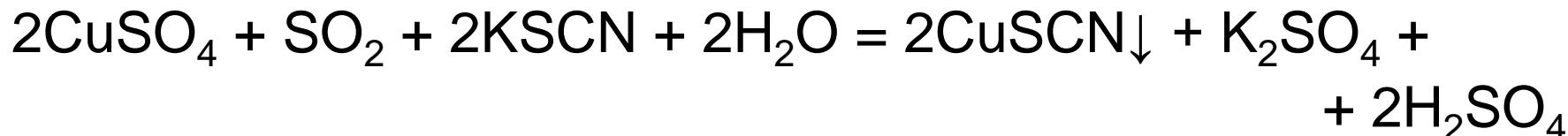
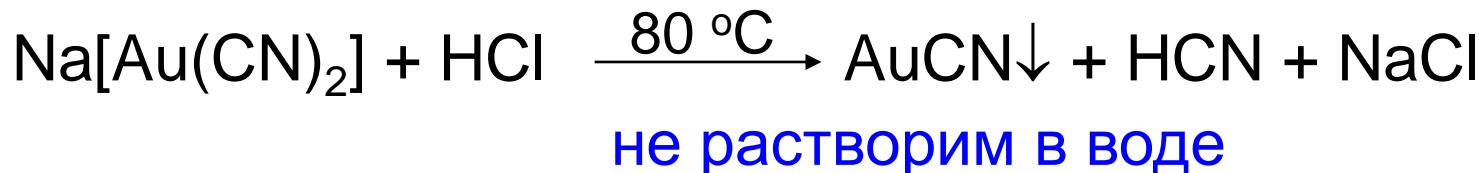


3. Соли кислородных кислот Cu^+ , Au^+ разлагаются водой



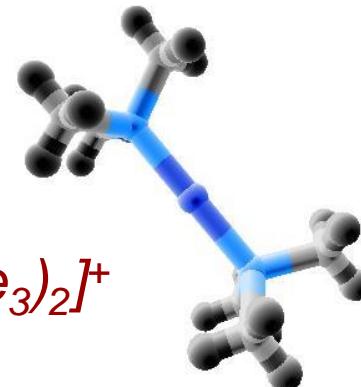
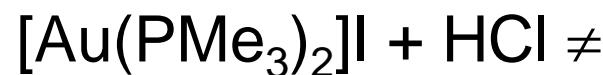
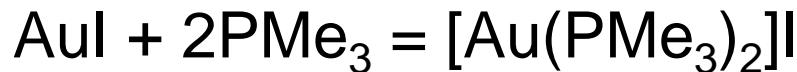
Соединения Cu, Ag, Au (I)

4. Цианидные и роданидные производные

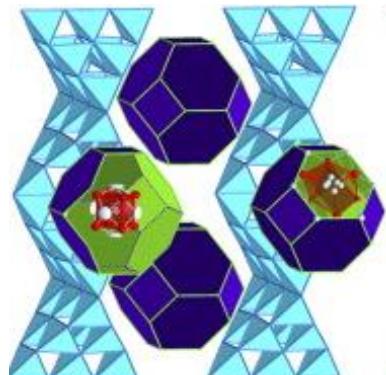
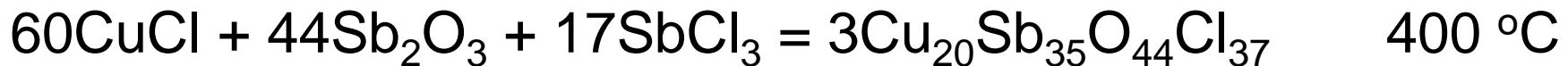


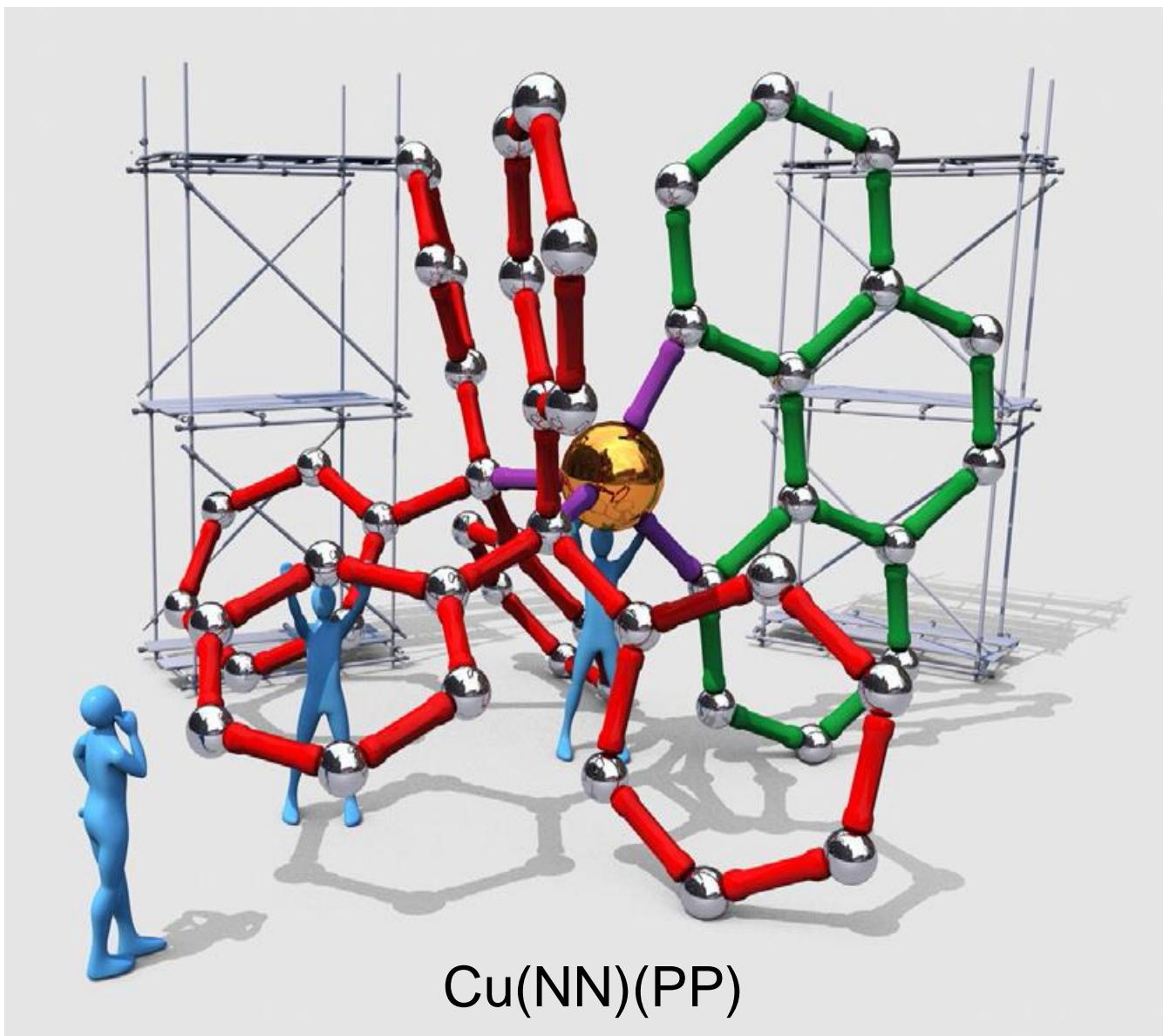
Соединения Cu, Ag, Au (I)

5. Фосфиновые производные Au(I)



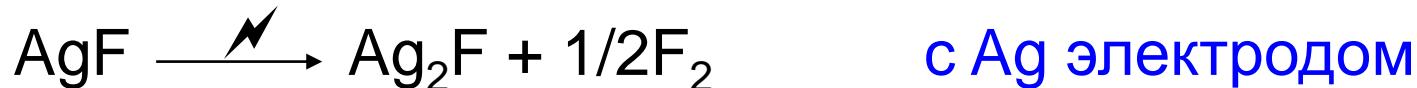
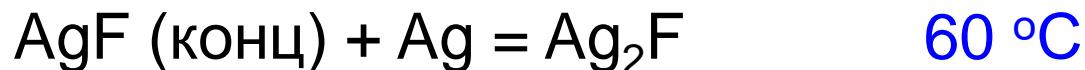
6. Устойчивые супрамолекулярные ансамбли





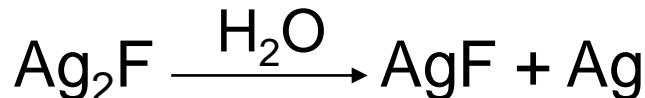
Низшие с.о. Cu, Ag, Au

1. Субфторид серебра

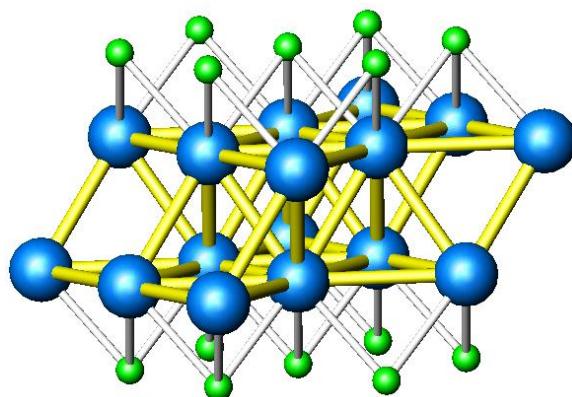


бронзовый, металлический проводник

$\Delta H_f^0 \text{ }_{298} = -212 \text{ кДж/моль, } d = 8.57 \text{ г/см}^3$



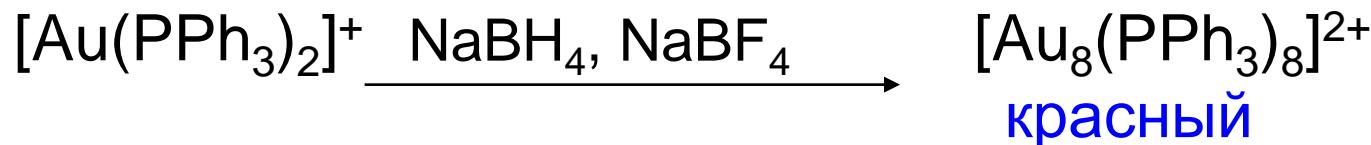
Cu, Au: аналоги неизвестны



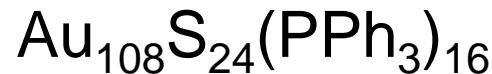
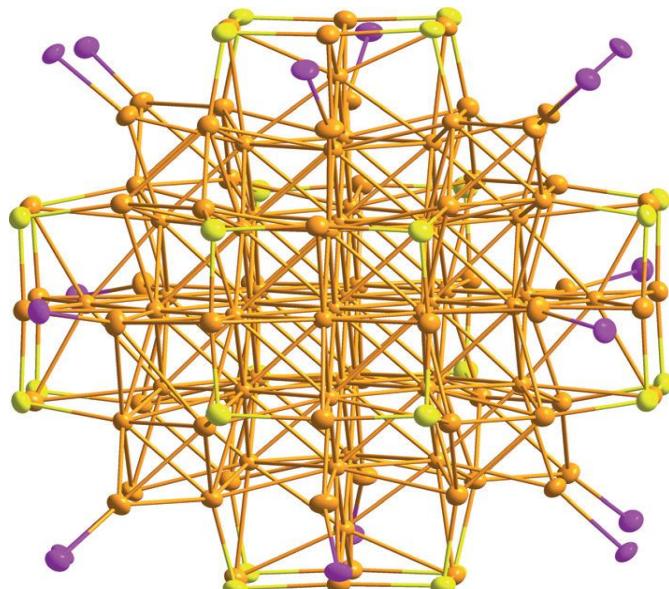
Ag_2F

Низшие с.о. Cu, Ag, Au

2. Кластеры золота



Известны Au_9^{3+} , Au_{11}^{5+} , ... до $\text{Au}_{108}\text{S}_{24}(\text{PPh}_3)_{16}$
только с P-, S-содержащими лигандами

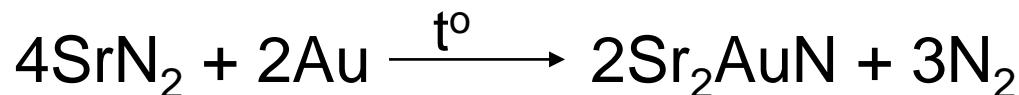
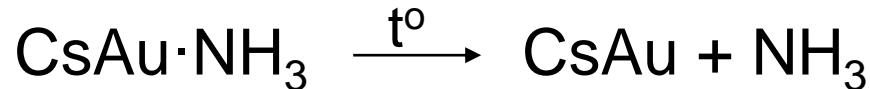
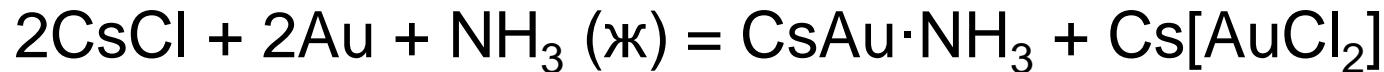


- Au
- S
- P

Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 393 –396

Низшие с.о. Cu, Ag, Au

3. Анионы Au: $\text{Au}^{-1} (5\text{d}^{10}6\text{s}^2)$



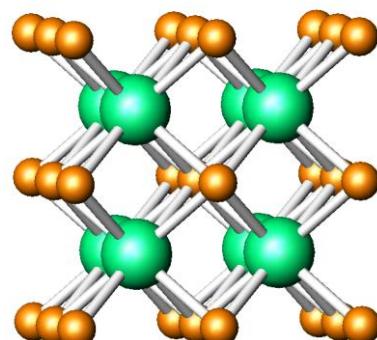
Известны $\text{Rb}_7\text{Au}_5\text{O}_2$, $\text{Cs}_8\text{Au}_3(\text{AlO}_4)$

Причина образования:

$$A_e(\text{S}) = 2.08$$

$$A_e(\text{Au}) = 2.31$$

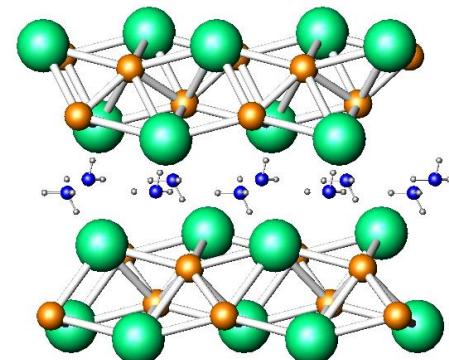
$$A_e(\text{I}) = 3.30$$



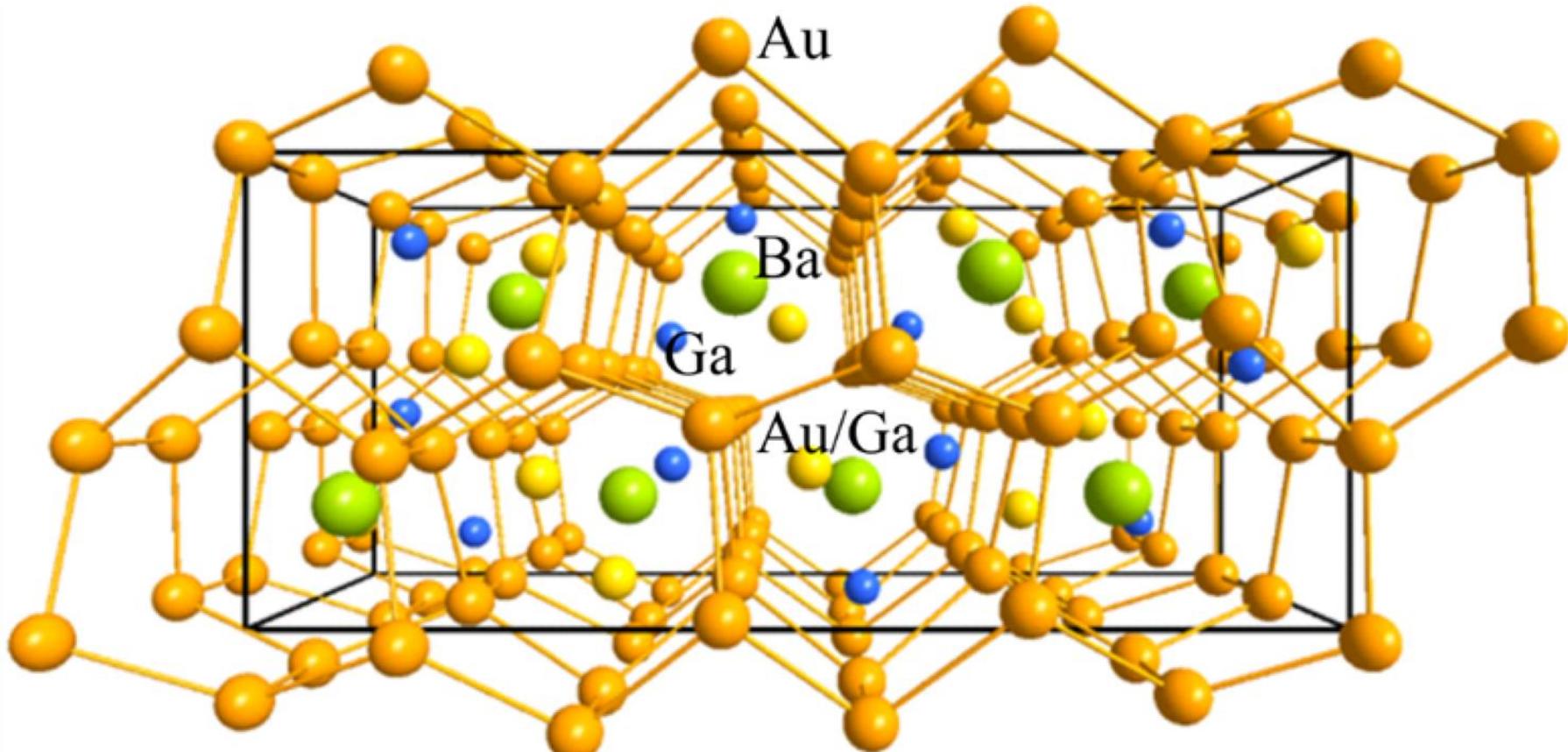
CsAu



CsAu-NH_3



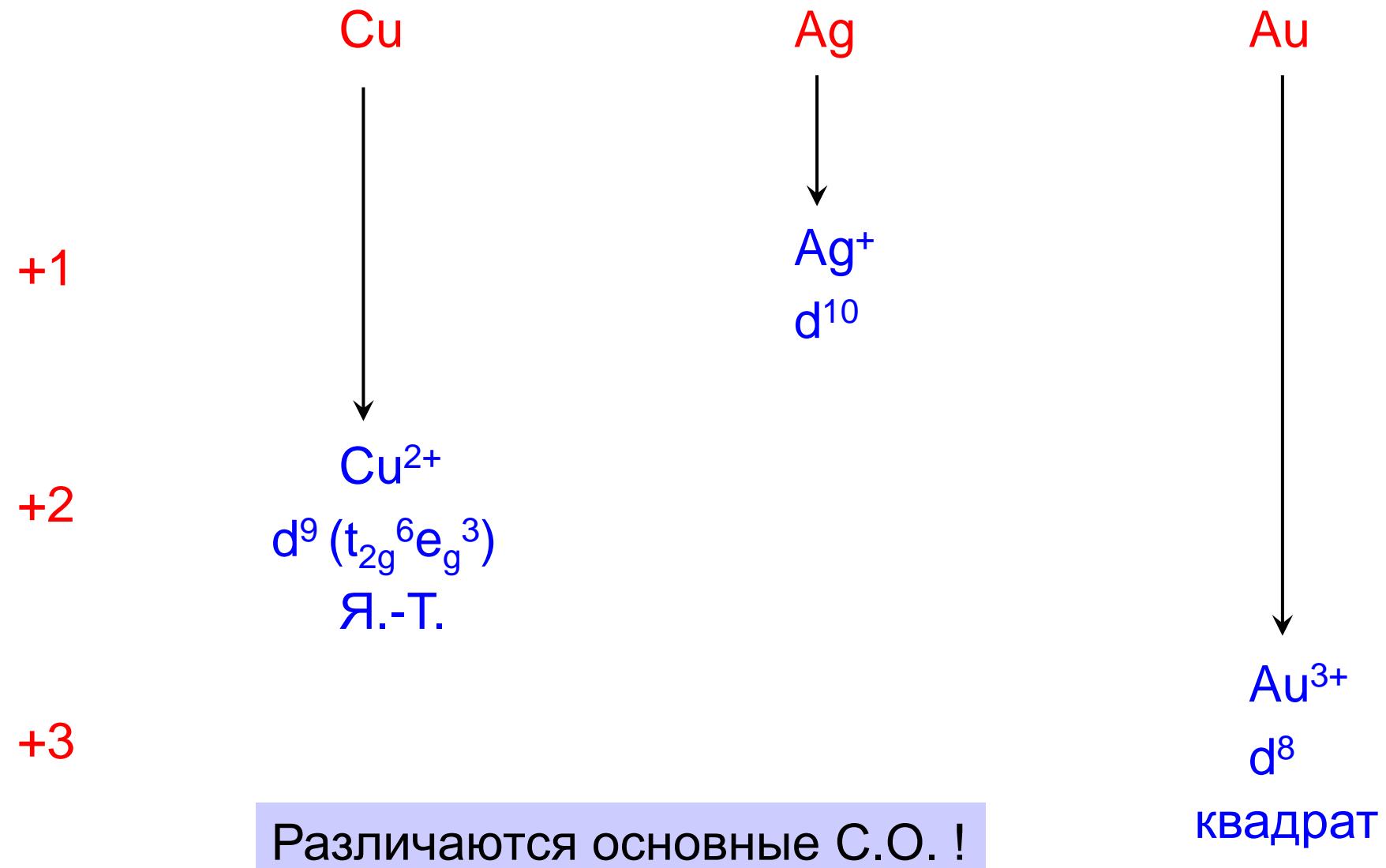
Низшие с.о. Cu, Ag, Au



Полианион из атомов золота в структуре BaAu_5Ga_2

(Acc. Chem. Res. 2017, 50, 2633–2641)

C.O. Cu, Ag, Au



Биологическая роль Cu

1. Гемоцианин – «голубая кровь»

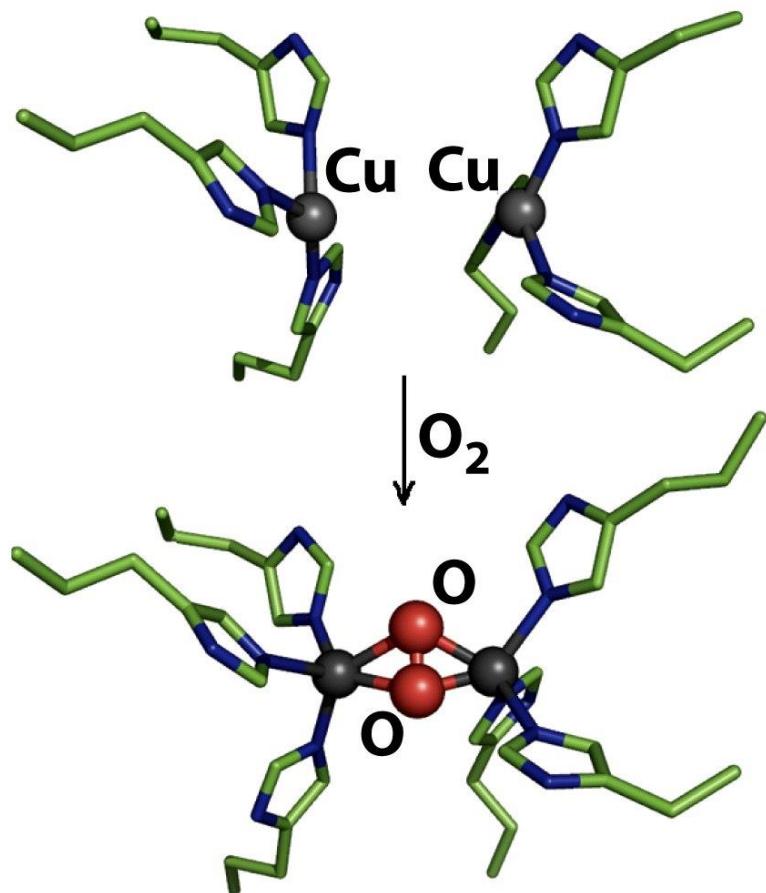


Figure 26-18

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

2. Перенос электрона в белках

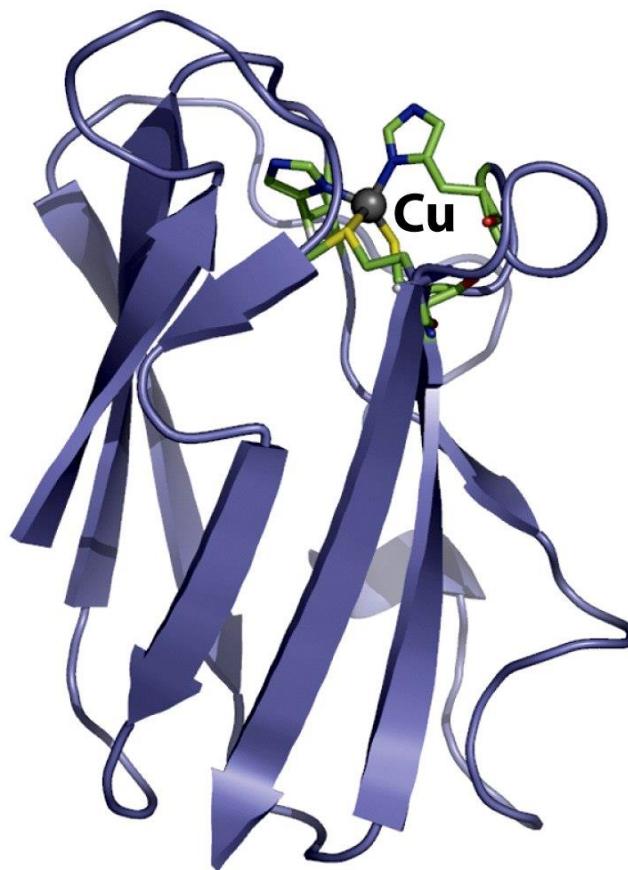


Figure 26-25

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Тенденции в 11 группе

1. Высшая с.о. не соответствует числу валентных электронов, наиболее устойчивая с.о. различна для Cu, Ag, Au
2. Вниз по группе увеличивается сродство к электрону, достигая для Au значений, сравнимых с величинами для халькогенов и галогенов. Ag имеет наименьшие электроотрицательность и потенциал ионизации.
3. С уменьшением с.о. усиливаются основные свойства, с увеличением с.о. – кислотные. Комплексообразование превалирует над кислотно-основными свойствами.
4. Cu, Ag, Au проявляют большое разнообразие к.ч. в комплексах. Наиболее характерна линейная координация для d^{10} , искаженная октаэдрическая для d^9 , квадратная для d^8
5. Для M^{1+} наиболее устойчивы комплексы с донорными лигандами C, P, S, I; для Cu^{2+} , Au^{3+} более устойчивы комплексы с донорными лигандами Cl, N, O.