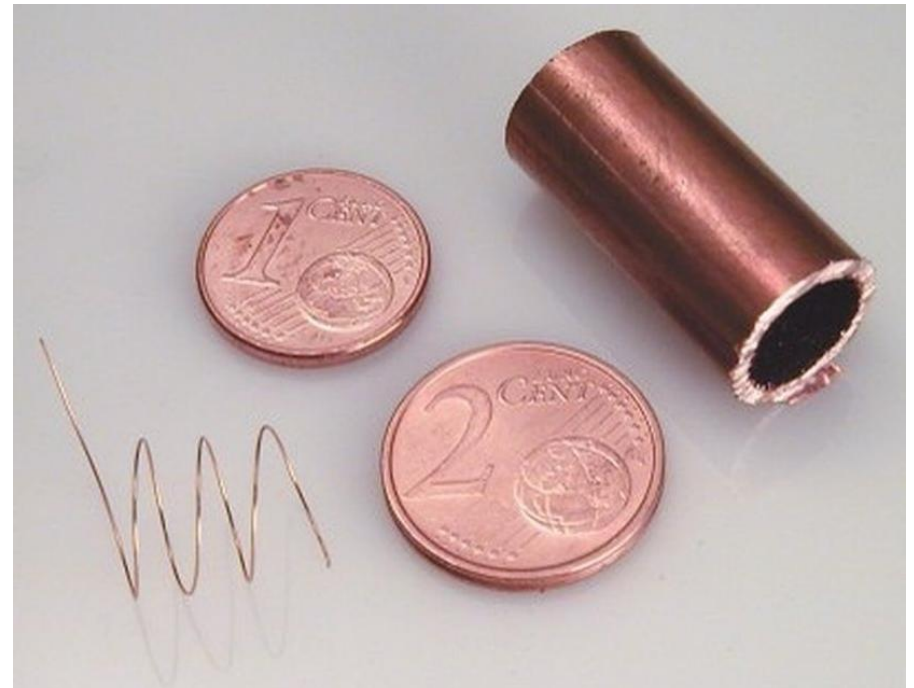


Cu, Ag, Au



Cu, Ag, Au

		$r, \text{\AA}^0,$ \AA	$r, \text{\AA}^+$ (КЧ=6), \AA	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
Cu	$3d^{10}4s^1$	1,28	0,77	1,75	0,+1,+2,(+3), (+4)
Ag	$4d^{10}5s^1$	1,44	1,15	1,42	0,+1,(+2), (+3),(+5)
Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$	1,44	1,37	1,42	0,+1,+3,(+5)

Распространенность и минералы

- **Cu – 25 место**; CuFeS_2 (халькопирит), Cu_2S (халькозин), $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (азурин), самородная Cu
- **Ag – 70**; Ag_2S (аргентин), самородное Ag
- **Au – 75**; самородное Au, Au_2Te (калавит)



$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахит)



самородное Au

Открытие элементов

Известны с древнейших времен

- **Cu** – гр. «Кипрос» - остров Кипр
- **Ag** - гр. «аргос» - блестящий
- **Au** - лат. «аурум» - желтый; название на русском от др. инд. «Сол» - солнце

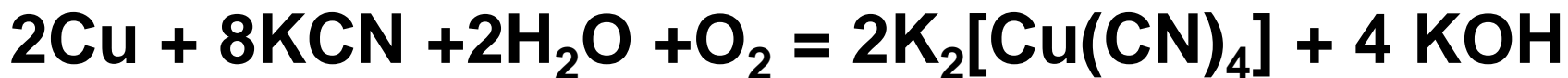
Получение и реакции с KCN



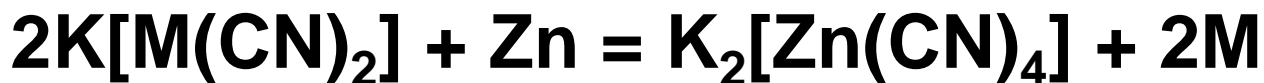
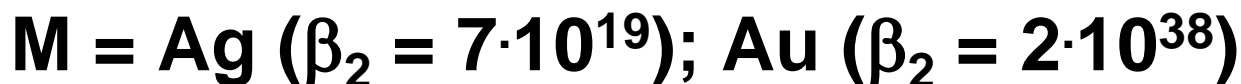
Рафинирование: растворение Cu;
электролиз раствора CuSO_4



$$\beta_2 = 10^{16}$$



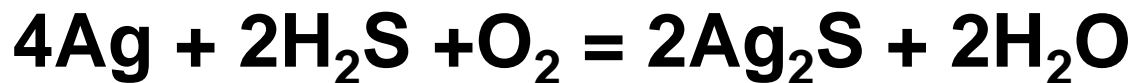
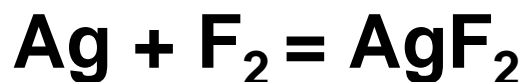
• **Цианидный способ для Ag и Au**



Оx-red свойства

- 1) В кислой среде устойчивы Cu^{2+} и Ag^+
- 2) В кислой среде диспропорционируют Cu^+ и Au^+
- 3) Комплексообразование и образование нерастворимых соединений стабилизирует степени окисления
- 4) Cu^{3+} , Ag^{3+} , Au^{3+} - сильные окислители, сила уменьшается в этом ряду

Свойства простых веществ



Устойчивы в щелочах

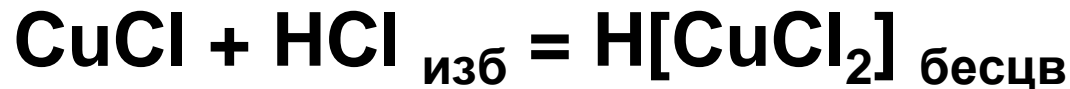
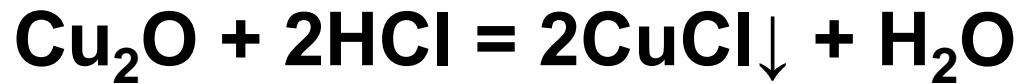
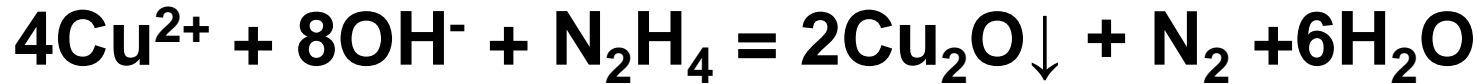
Реакции с кислотами-окислителями



$\text{Ag} + \text{царская водка} = \text{нет реакции (AgCl}\downarrow)$



Соединения Cu^+



Cu_2O – красного цвета, разлагается выше 1800°C

Ag_2O – коричневый, разлагается выше 300°C

Au_2O – серо-фиолетовый, разлагается выше 150°C

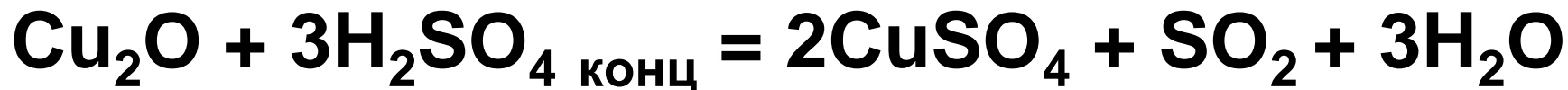
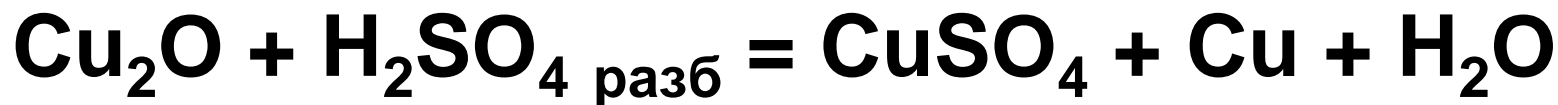
Гидроксиды MOH неустойчивы

Соединения Cu^+

Н/р соли: CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$).

CuF – неизвестен

Растворимые соли Cu^+ в водных р-рах не существуют!!!



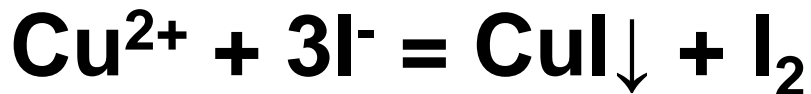
Соединения Cu^+

Получение в неводной среде:



(при T)

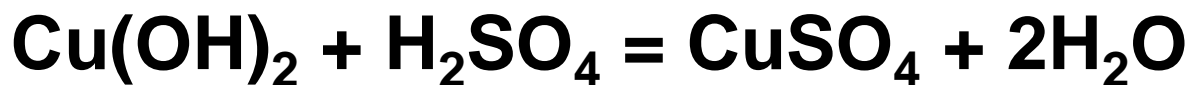
Получение нерастворимых солей:



Соединения Cu^{2+}



Основание ($\text{pK}_b = 3$)



Соединения Cu^{2+}

Н/р в воде: CuS , CuCO_3 (не получается обменными реакциями в водных растворах)



Растворимые соли: CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4, \text{ClO}_4, \text{OAc}$), иодид не известен.

CuSO_4 – б/цв

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – голубой (медный купорос), в кристалле квадратный аквакомплекс.



Комплексы Cu^{2+}

CuCl_2 – коричневый, структура CdI_2



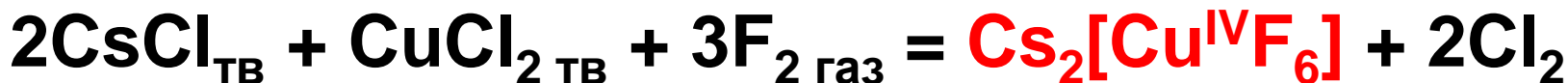
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – голубой; в конц. р-рах зеленый, в разб. р-рах голубой (аутокомплексы $[\text{CuCl}_2]$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$)



Соединения Cu^{3+} и Cu^{4+}

Сильные окислители.

Устойчивы в комплексах или щелочной среде



Соединения Ag^+

$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ бурый, основ.

$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{AgF} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

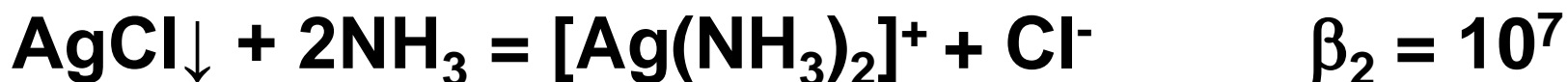
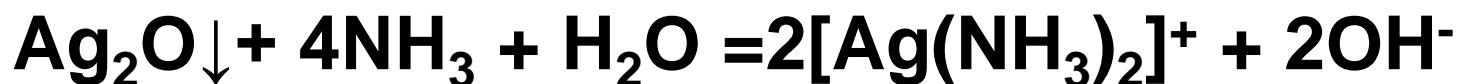
AgOH – очень неустойчив, получен только в растворах

Растворимые: AgNO_3 (практ. не гидролизуются), AgF

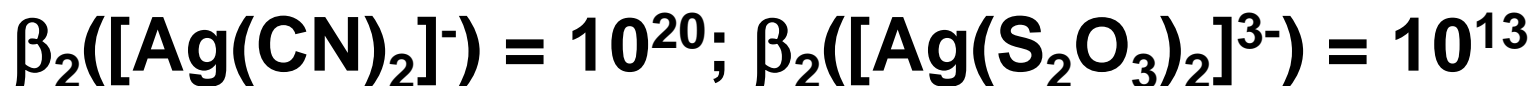
Н/р соли: AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, 1/2\text{S}, 1/2\text{CO}_3, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{CrO}_4$ и др).

Комплексы Ag^+

КЧ = 2, линейная координация

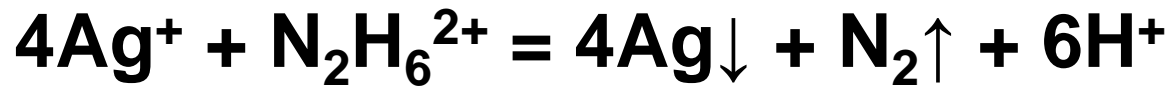


AgBr , AgI не растворимы в водном NH_3



Ох-red реакции

В кислой среде:

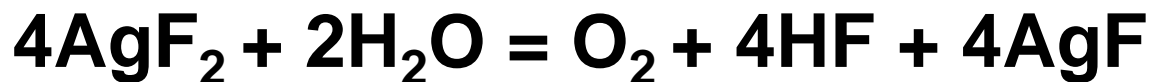


В щелочной среде:



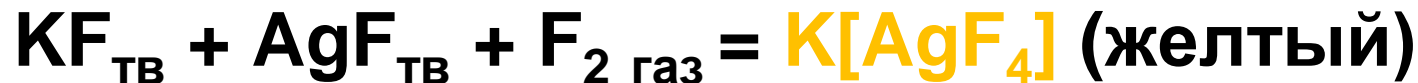
Ag²⁺ и Ag³⁺

Ag + F₂ = AgF₂ очень сильный окислитель



Стабилизация в комплексах [AgL₄]²⁺ (L – амины, пиридин)

Анодное окисление Ag⁺ в щелочных растворах: Ag₂O₃ - черный, оч. сильный ок.



Диамагнитный, нет Ag²⁺: (Ag^IAg^{III}O₂)_n

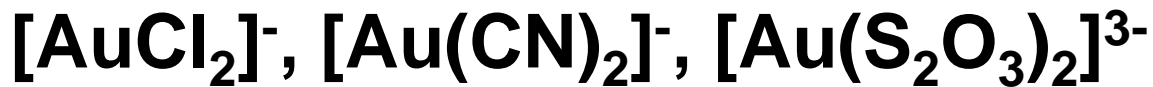
Au⁺

Н/р соли: AuX (X = Cl, Br, I, CN)

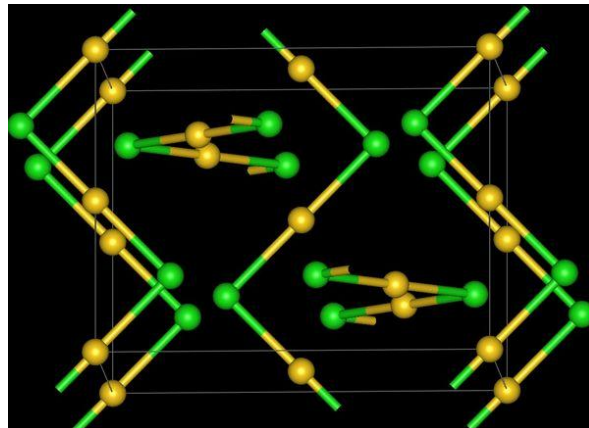
Диспропорционируют даже н/р:



Устойчивые комплексы:



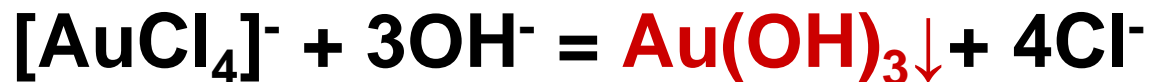
Au₂O и AuOH плохо охарактеризованы



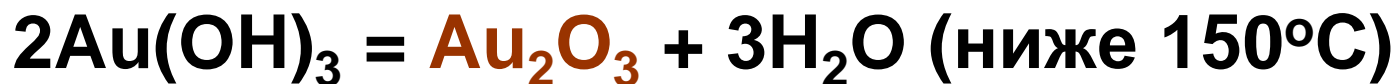
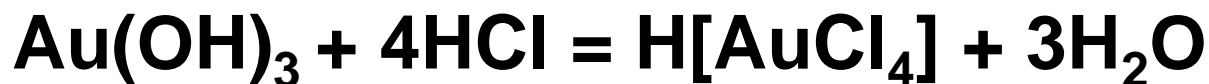
AuCl

Au³⁺

Сильные окислители, в основном, комплексы.

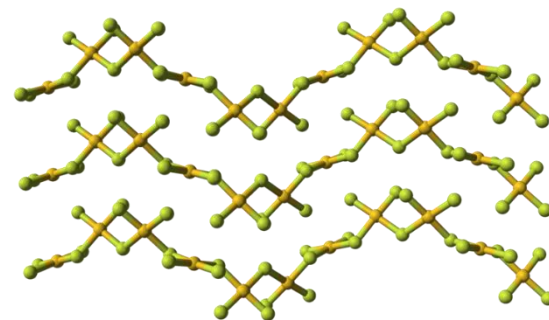
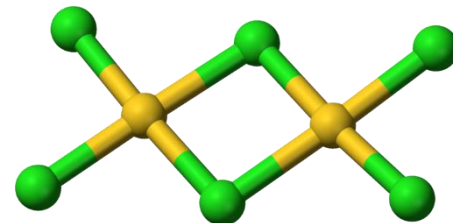
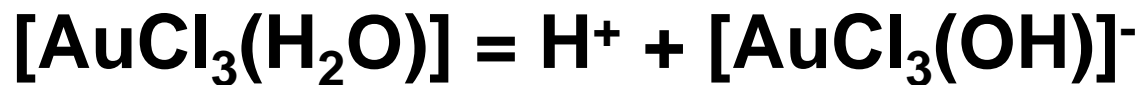
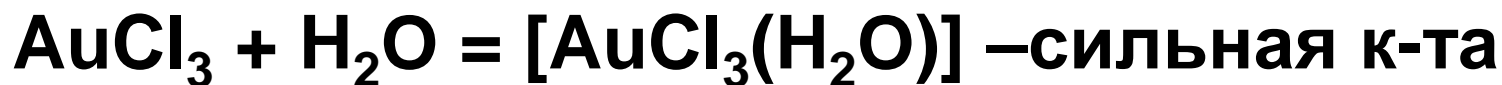


Красно-коричневый, амфотерный



Золотохлористоводородная кислота

Au³⁺ и Au⁵⁺



AuF₃

Au⁻

Cs + Au = Cs⁺Au⁻ (T=490K, структура NaCl)

Реагирует с водой.

[Me₄N]⁺Au⁻ - изоструктурен [Me₄N]⁺Cl⁻

Au²⁺

[AuXe₄]²⁺

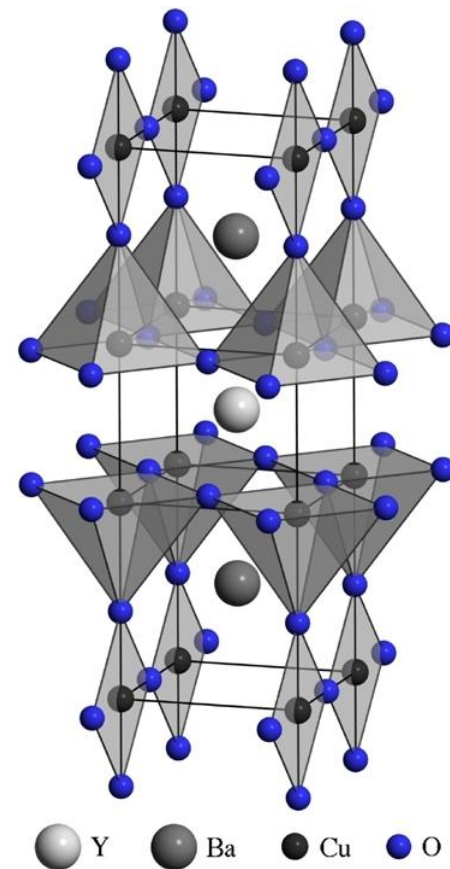
Высокотемпературные сверхпроводники

1986 год – Bednorz, Muller

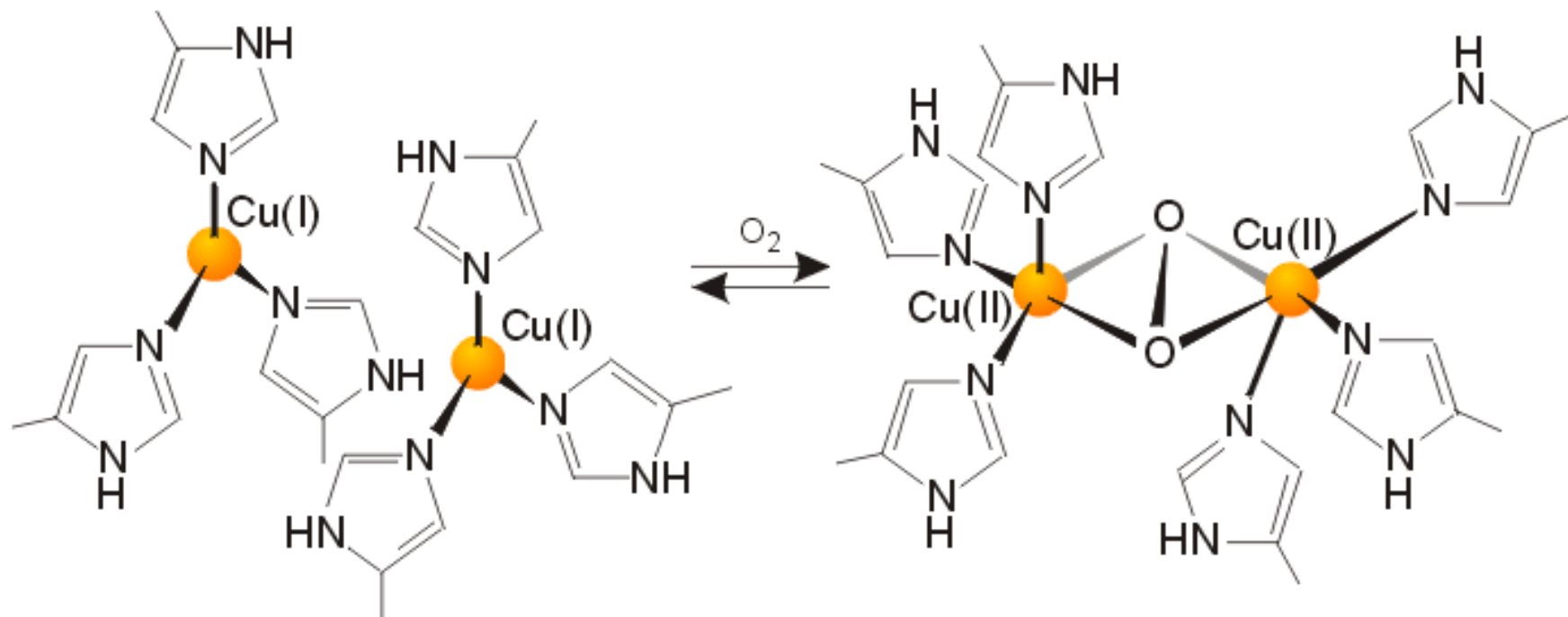


Тс выше

температуры жидкого азота!



Транспорт и хранение диоксида



Гемоцианин (голубая кровь)