

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
С.О.	1,2,(3)	1,(2),(3)	(-1),1,(2),3,(5)

Свойства металлов

	Cu	Ag	Au
Т.пл., °С	1083	961	1047
Т.кип., °С	2540	2175	2947
$\Delta_v H^0$, 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

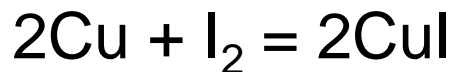
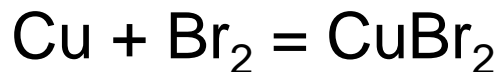
Химические свойства Cu

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

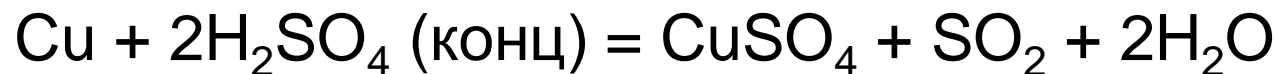
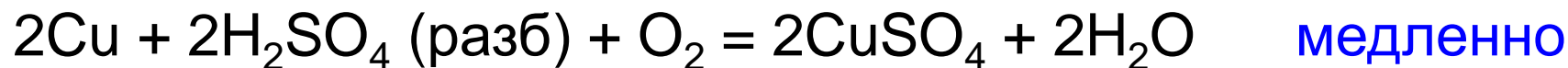


5. Cu реагирует с галогенами при нагревании

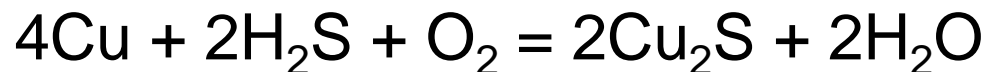
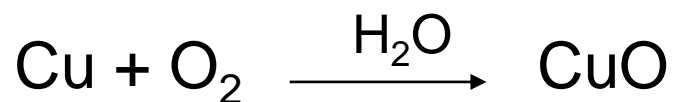


Химические свойства Cu

6. Cu растворяется в кислотах-окислителях



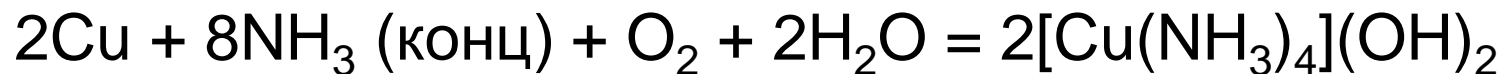
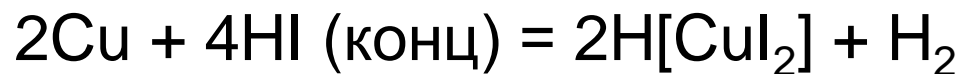
7. Cu тускнеет на воздухе в результате протекания различных реакций:



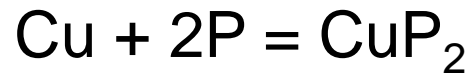
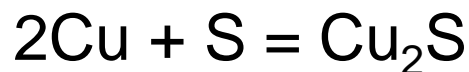
Цвингер, Дрезден

Химические свойства Cu

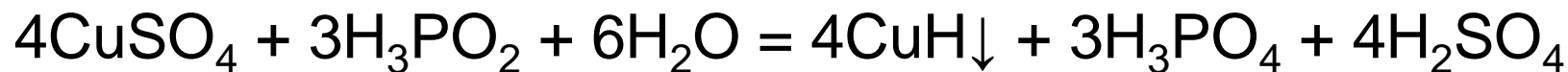
8. Cu растворяется в результате комплексообразования



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



10. Cu не реагирует с водородом, но гидрид известен



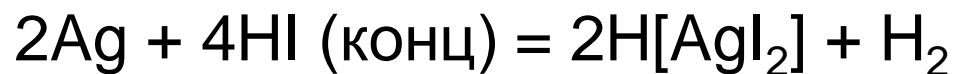
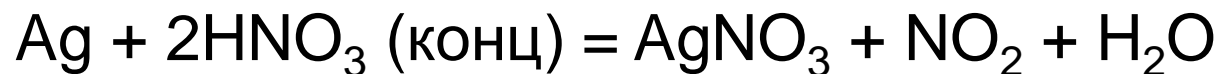
Химические свойства Ag, Au



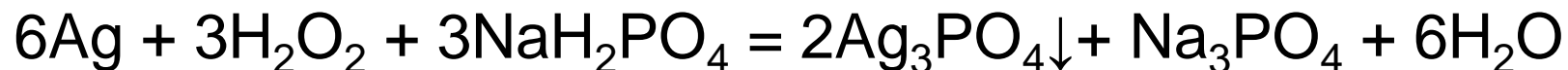
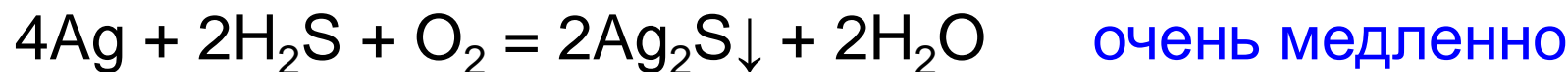
уменьшение химической активности

2. Ag, Au – благородные металлы, не реагируют с кислородом

3. Ag окисляется в кислой среде



комплексобразование

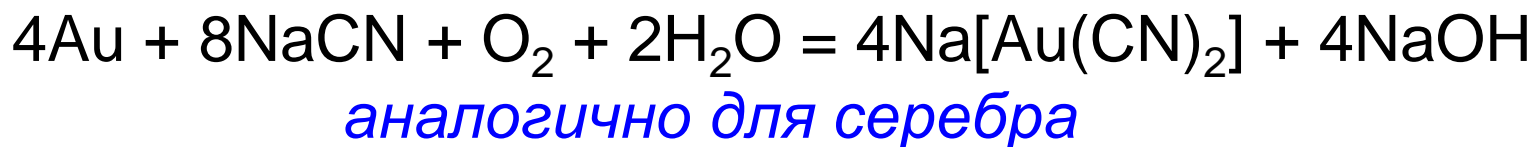


Химические свойства Ag, Au

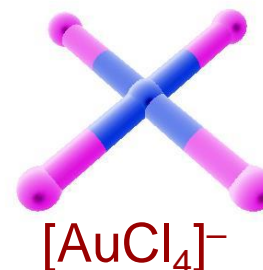
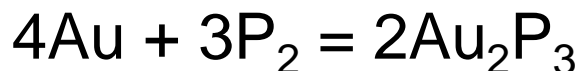
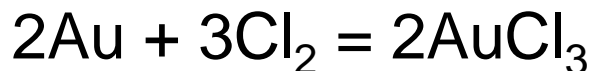
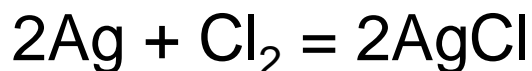
4. Au окисляется сильными окислителями



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

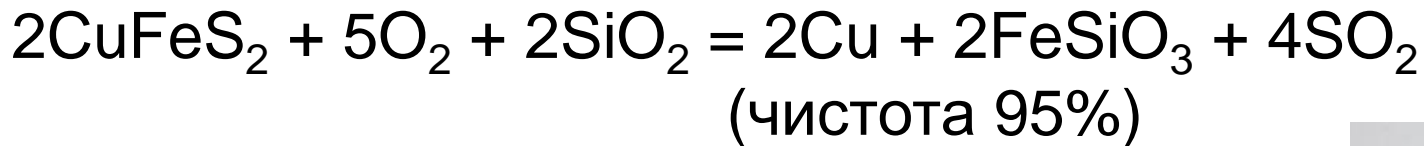


тетраэдрит

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:

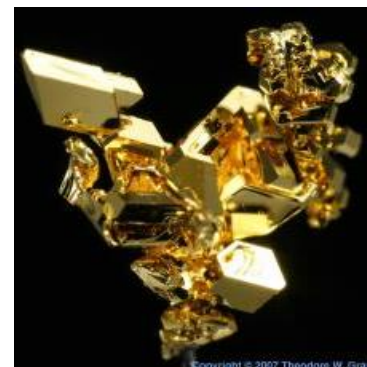
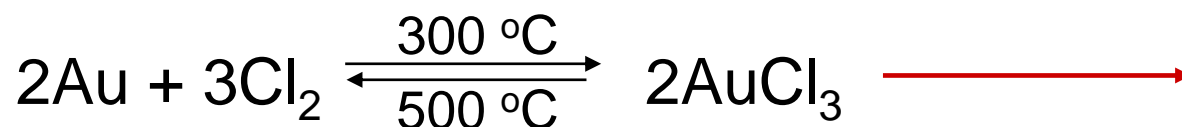
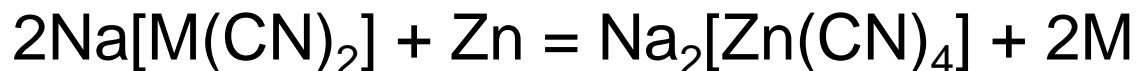
Ag_2S – аргентит,

$(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$ – сильванит



2. Этапы получения:

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



Получение Ag, Au

1. Ag

Ag_2S

(Ag, Au)

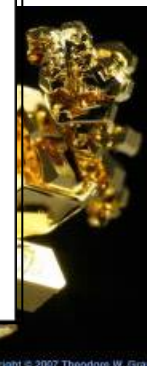
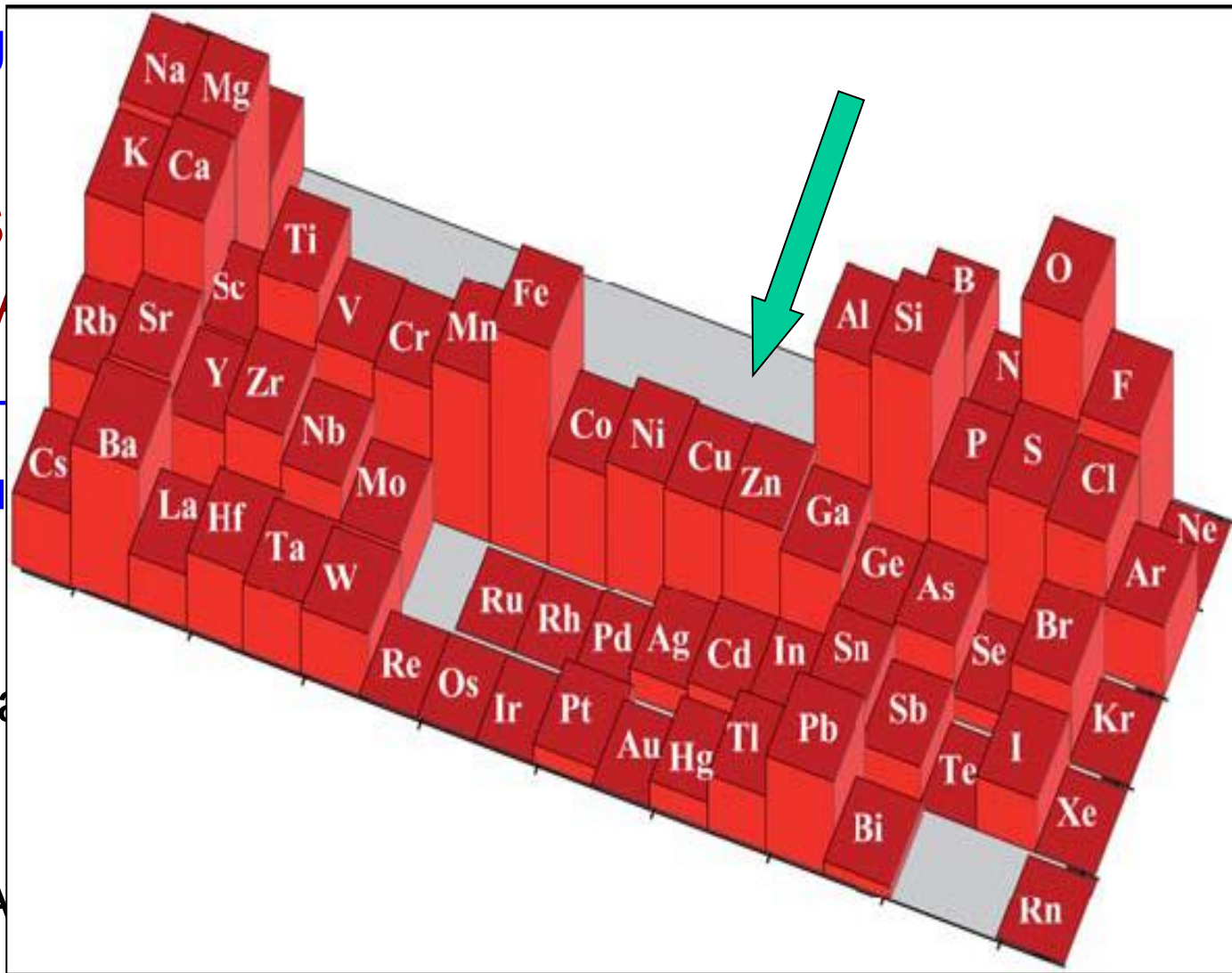
2. Эт

а) ци

4M

2Na

2A



Применение Cu, Ag, Au

1. **Cu, Ag, Au** – монетные сплавы
2. **Cu, Ag** – электросплавы
3. **Cu** – производство фунгицидов
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

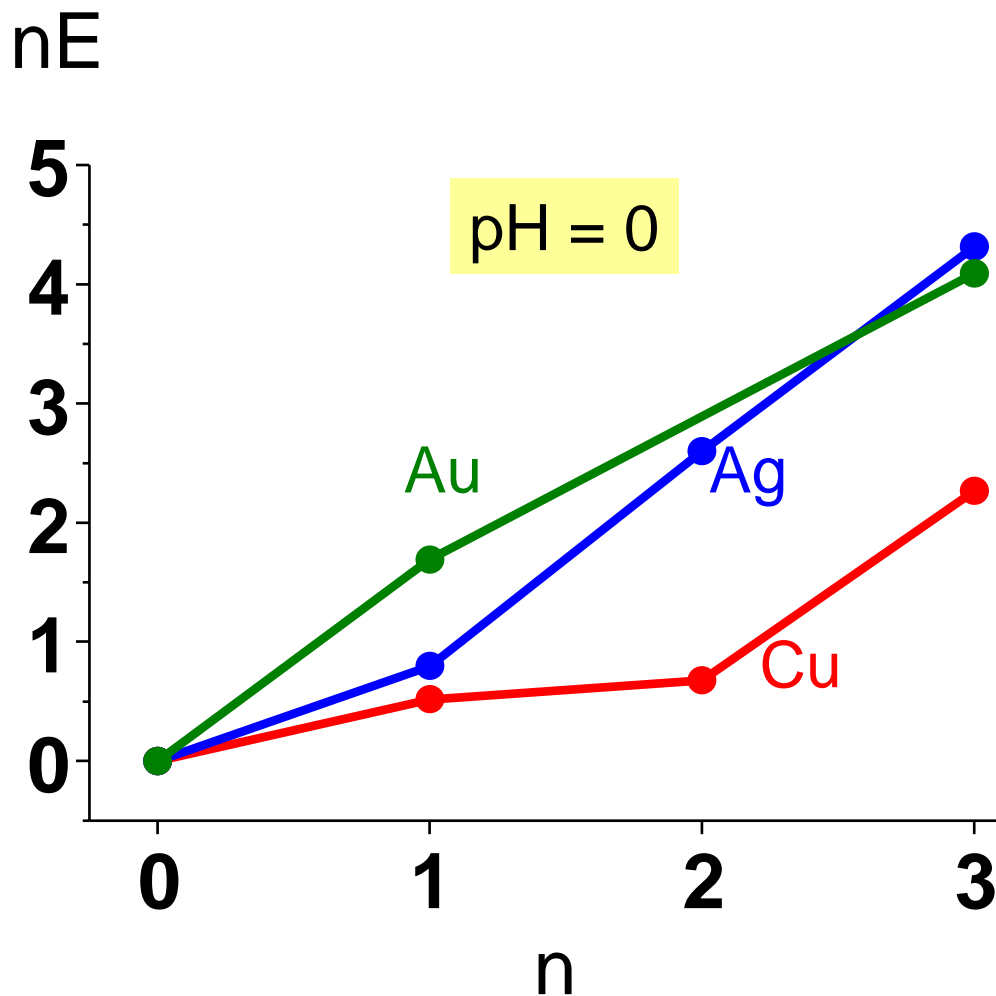


Диаграмма Фроста для Cu, Ag, Au

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

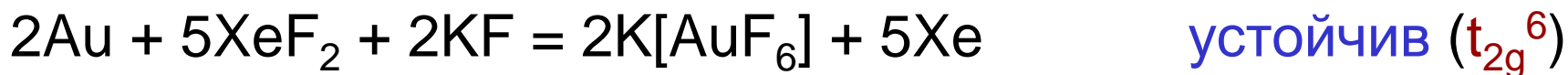
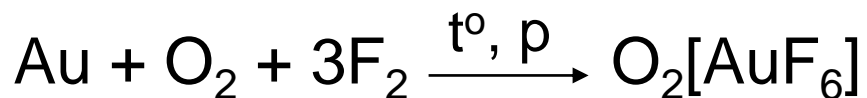
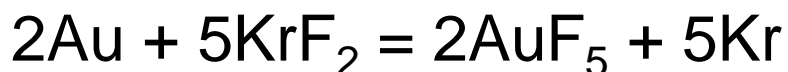


Высшие с.о. Cu, Ag, Au

1. Известны соединения Au(V) и Cu(IV)

только фторопроизводные

2. Соединения Au(V)



Хорошие фторокислители

3. Соединения Cu(IV)



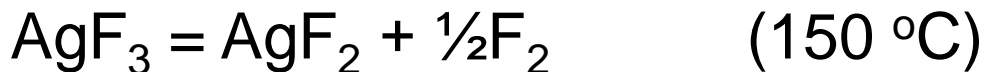
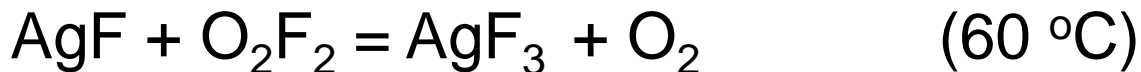
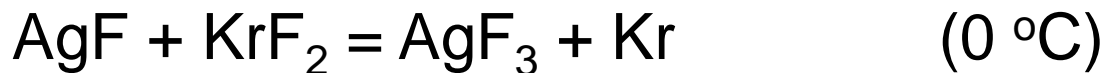
очень неустойчивы

Соединения Cu(III), Ag(III)

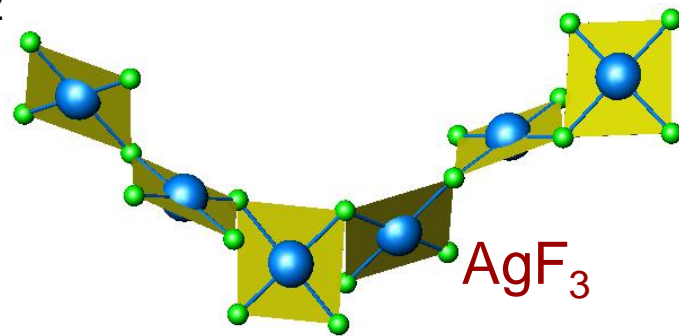
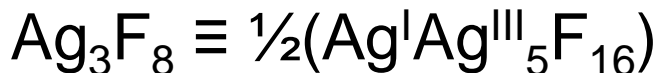
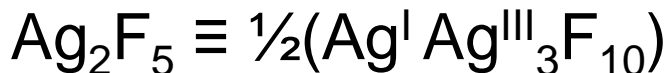
1. Галогениды Cu, Ag(III)

Известны только фториды

CuF_3 красный, очень неустойчив

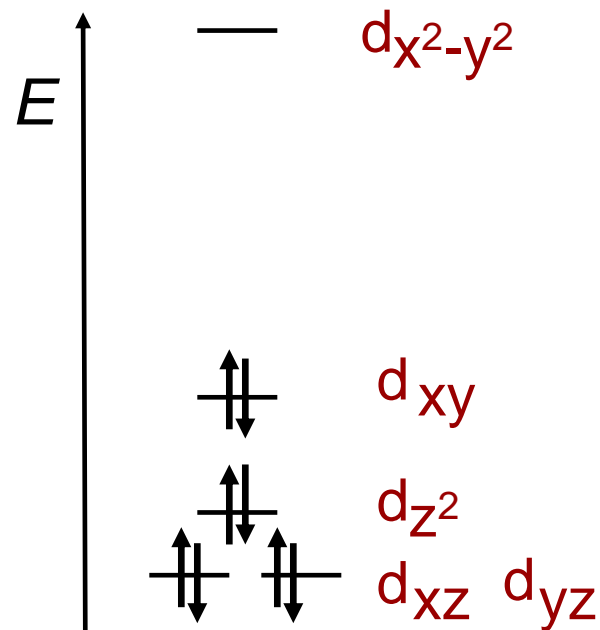
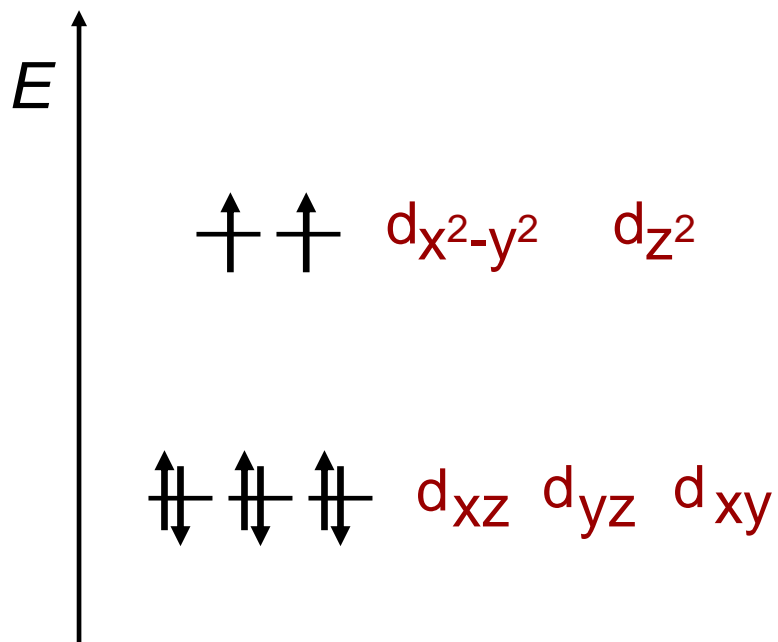
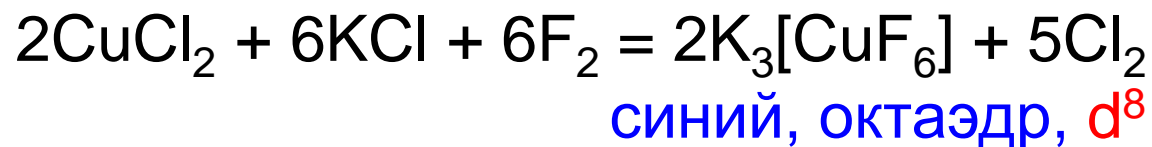
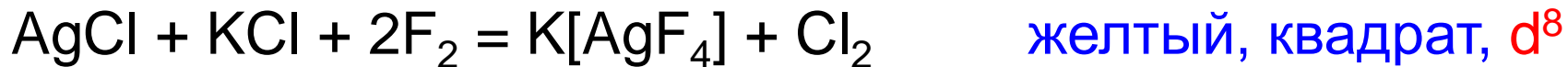


2. Известны Ag_2F_5 , Ag_3F_8



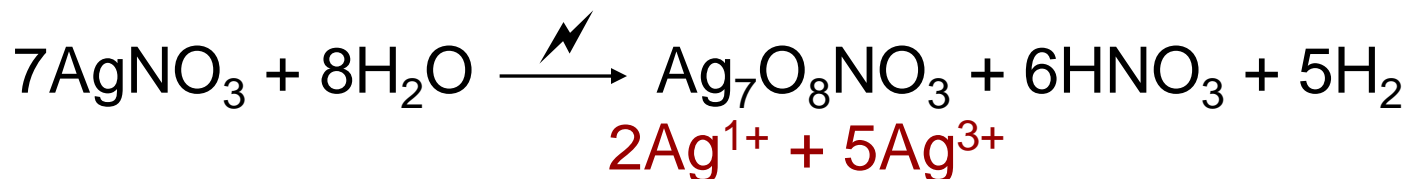
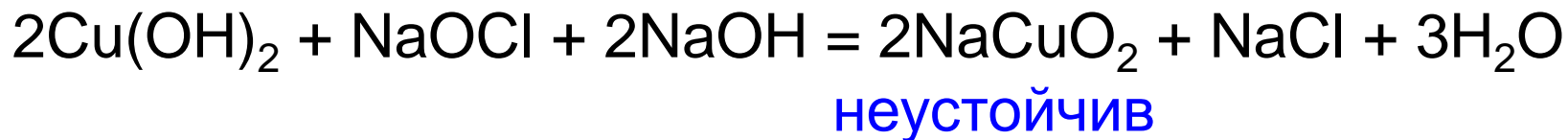
Соединения Cu(III), Ag(III)

3. Фторокомплексы Cu, Ag (III)

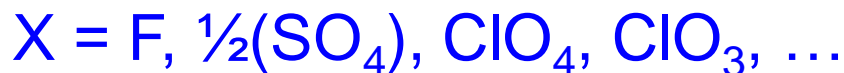


Соединения Cu(III), Ag(III)

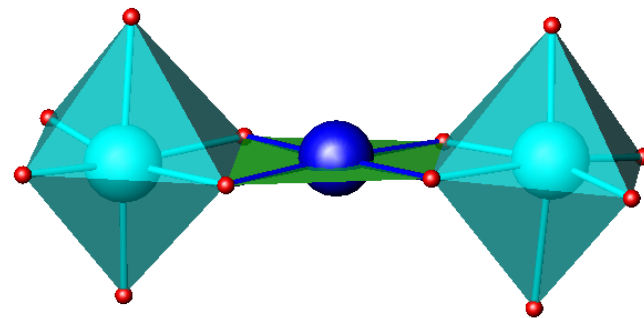
4. Кислородные соединения Cu, Ag (III)



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



5. Гетерополисоединения:



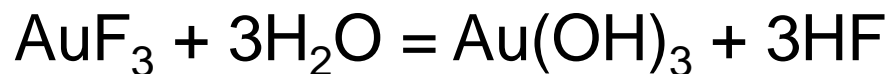
Соединения Au (III)

1. Галогениды

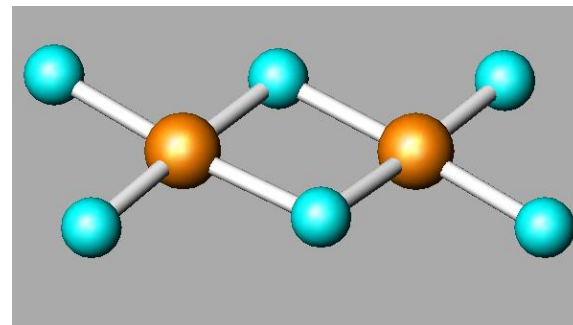
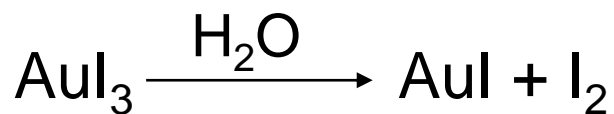
	AuF_3	AuCl_3	AuBr_3	AuI_3
	желтый	красный	коричневый	черный
Т.разл	510°C	255°C	200°C	$\sim 20^\circ\text{C}$



Только AuF_3 гидролизуется нацело



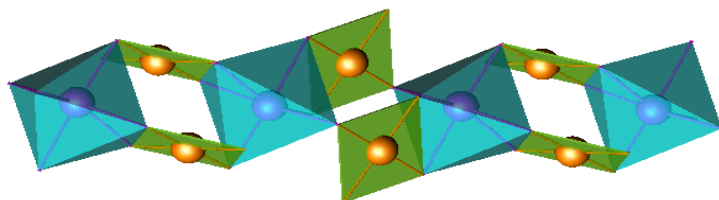
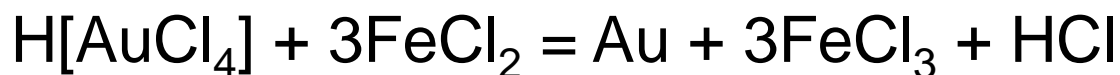
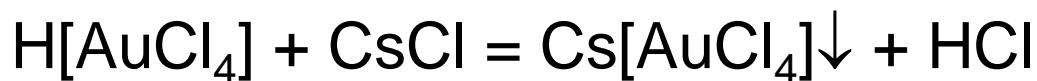
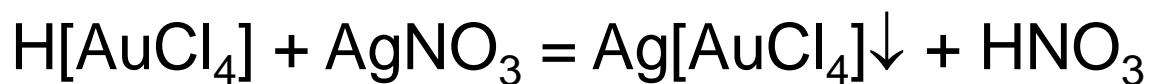
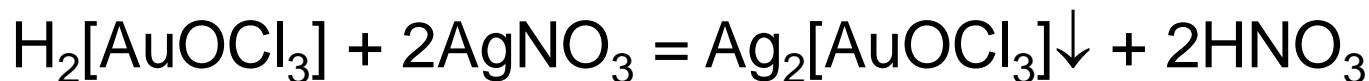
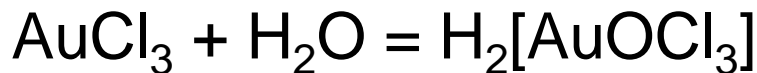
AuI_3 разлагается водой



AuBr_3

Соединения Au (III)

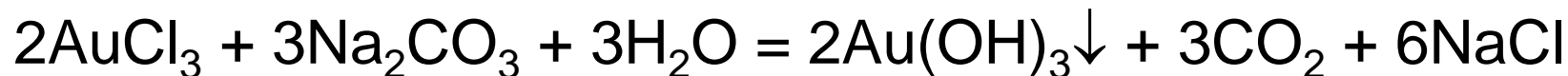
2. Галогенокомплексы



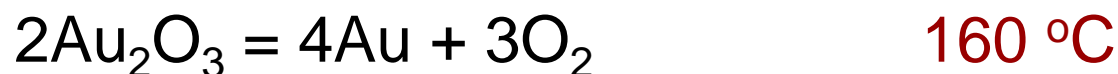
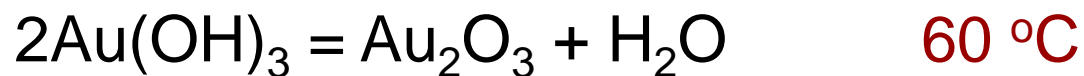
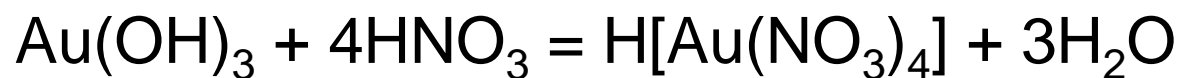
AgAuCl_4

Соединения Au (III)

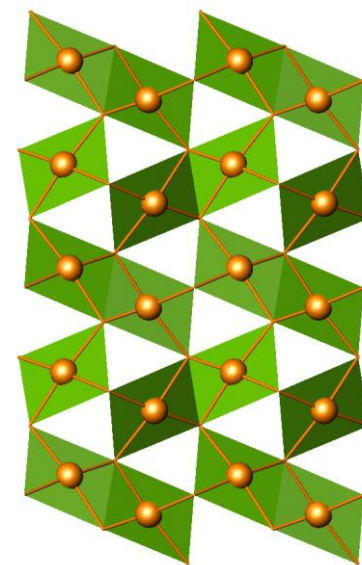
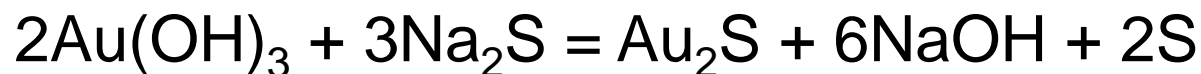
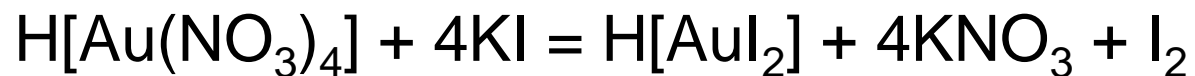
3. Оксид и гидроксид Au(III)



кислотный гидроксид



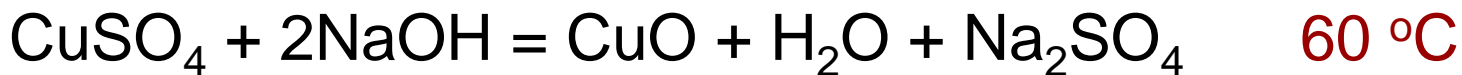
$$E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.20\text{ V}$$



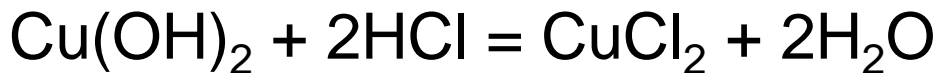
Au_2O_3

Соединения Cu(II)

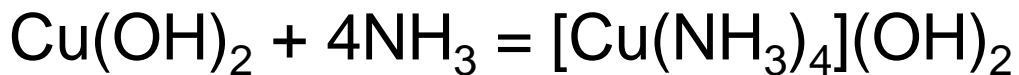
1. Оксид и гидроксид Cu(II)



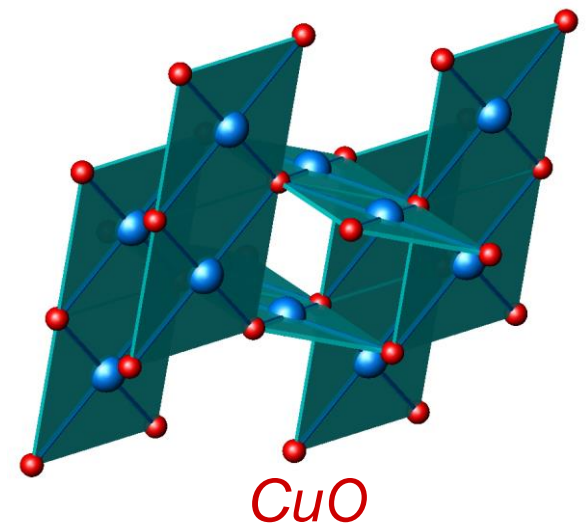
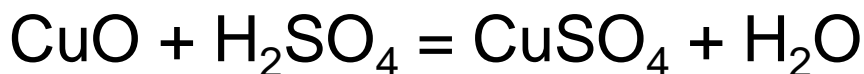
Cu(OH)_2 – амфотерный оксид, $\text{pK}_a \approx 10$, $\text{pK}_b \approx 7$



Cu(OH)_2 растворим в результате
комплексобразования

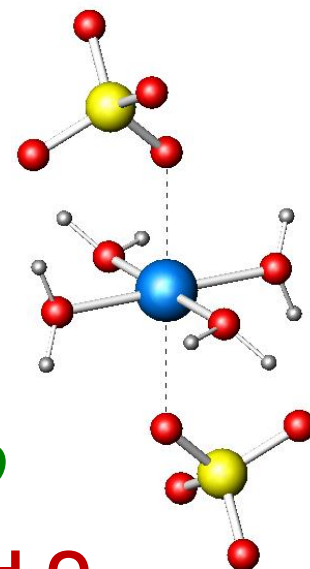
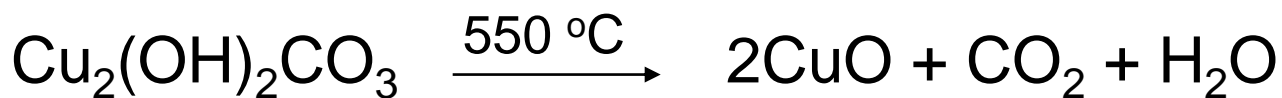
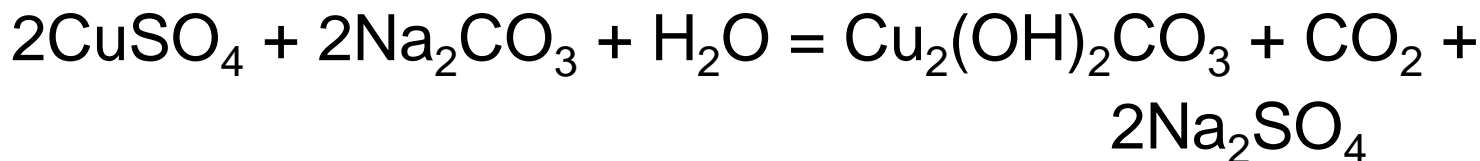
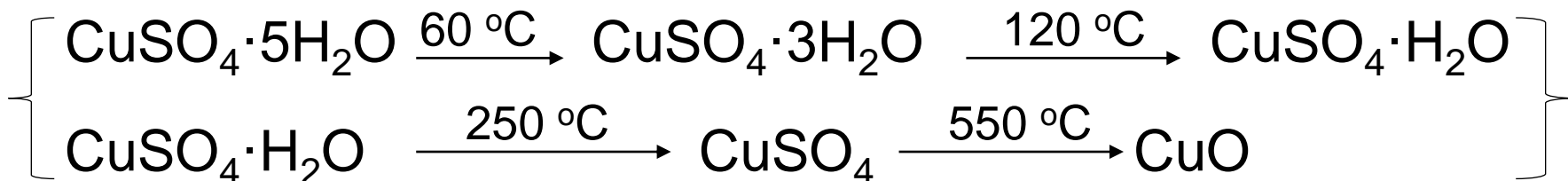


CuO растворим только в кислотах



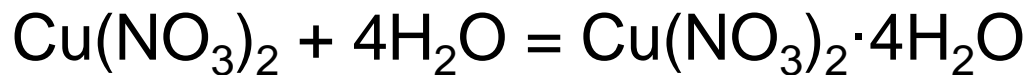
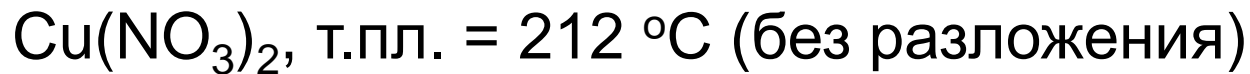
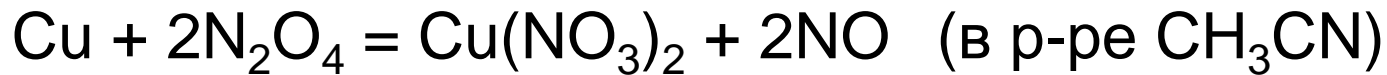
Соединения Cu(II)

2. Соли Cu(II)

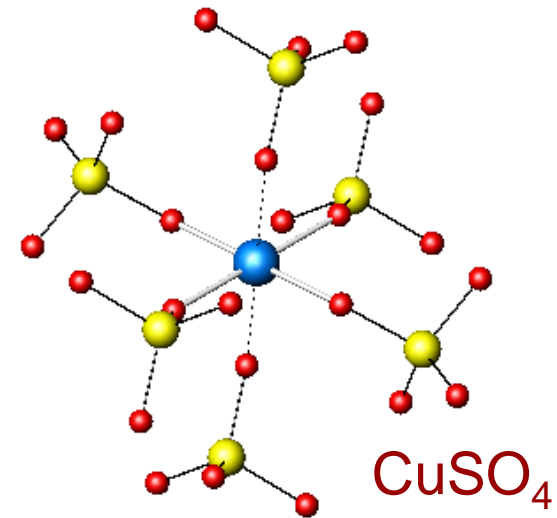
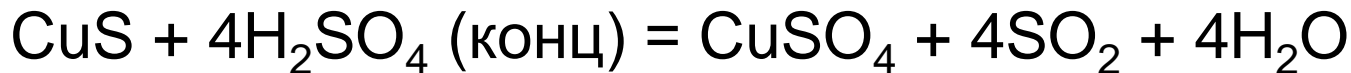
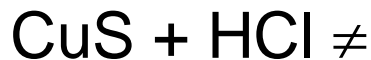
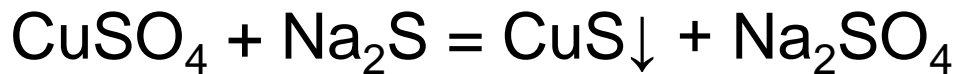


Соединения Cu(II)

3. Безводные соли Cu(II)

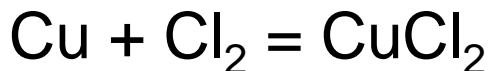


4. Сульфид Cu(II)



Галогениды Cu(II)

1. Получение



неустойчив

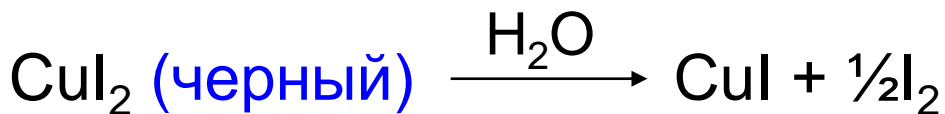
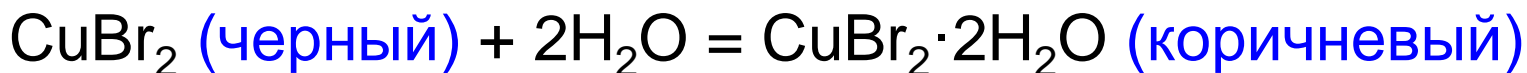
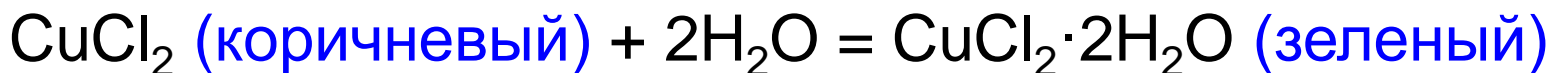
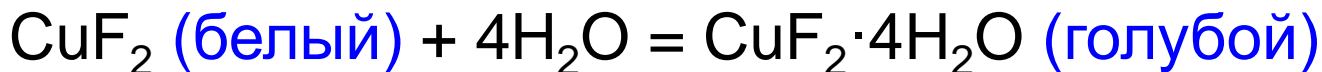
Т.пл., °С

CuF₂ 770

CuCl₂ 596

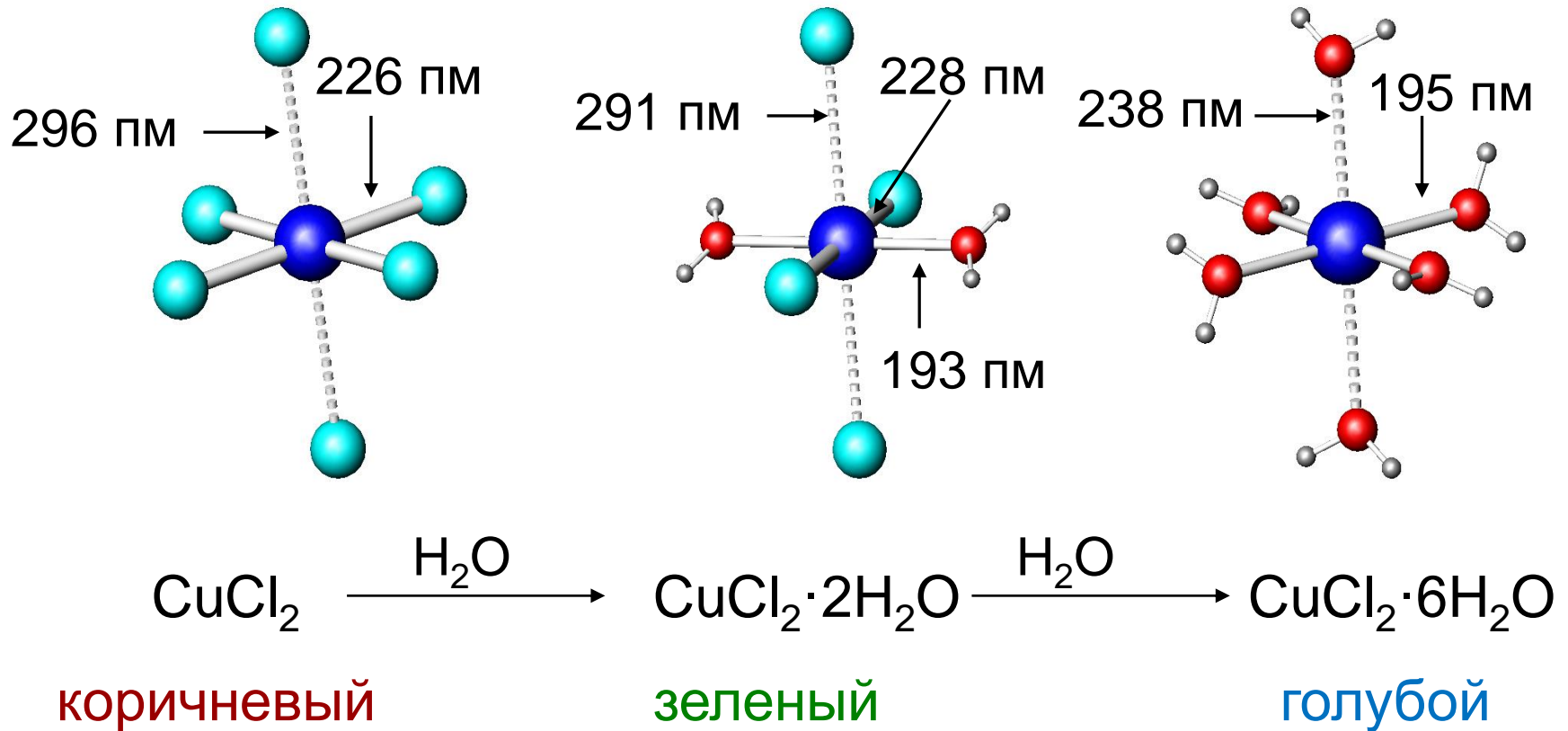
CuBr₂ 498

2. Гидратация



Галогениды Cu(II)

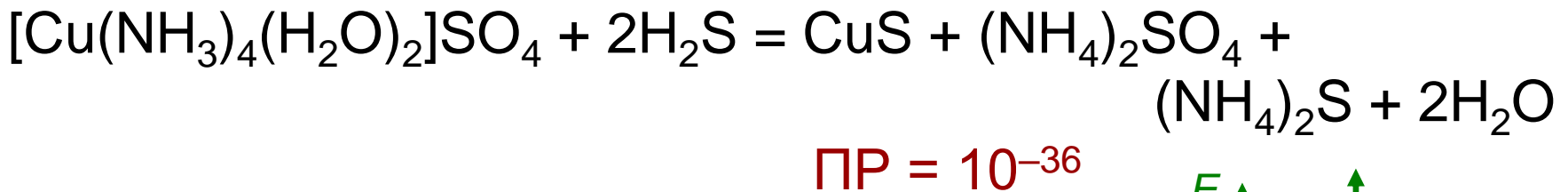
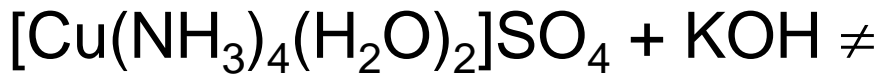
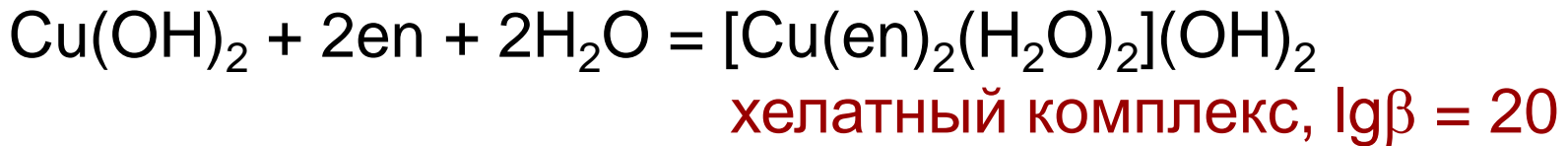
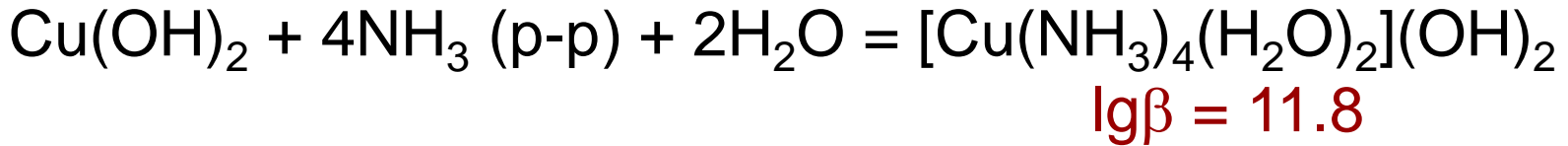
3. Координация



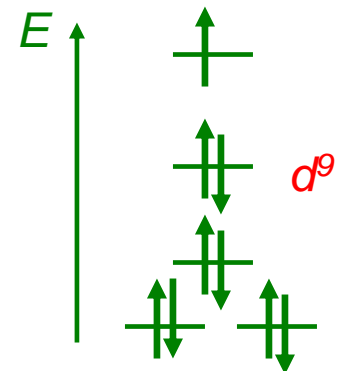
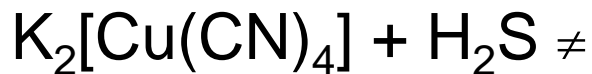
$\text{Cu}^{2+} d^9$ \Longrightarrow Ян-Теллеровское искажение

Комплексы Cu(II)

1. Аминокомплексы

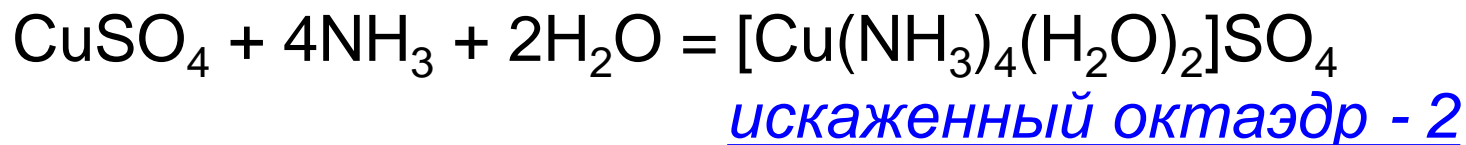
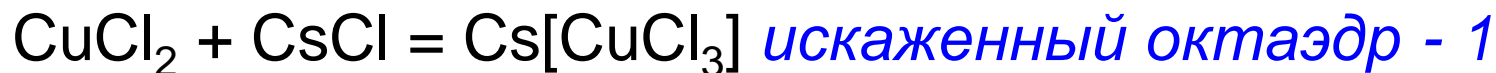
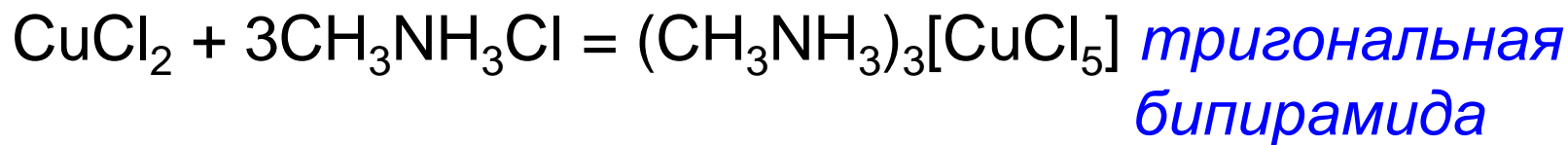
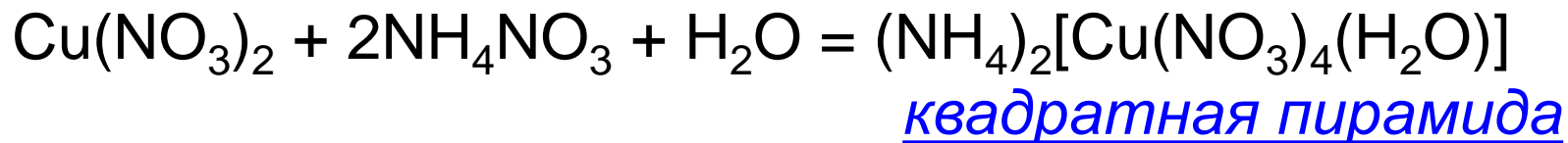
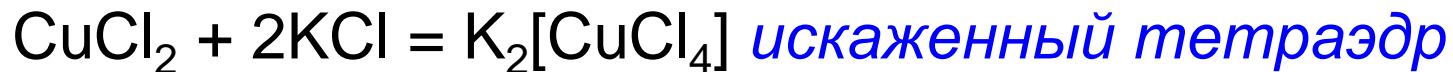


2. Цианокомплексы



Комплексы Cu(II)

3. Геометрия комплексов

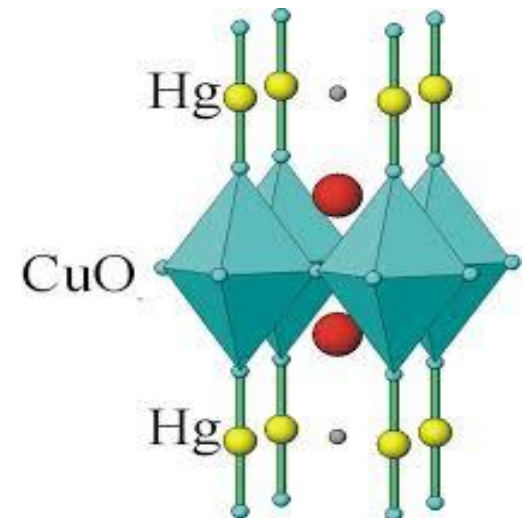
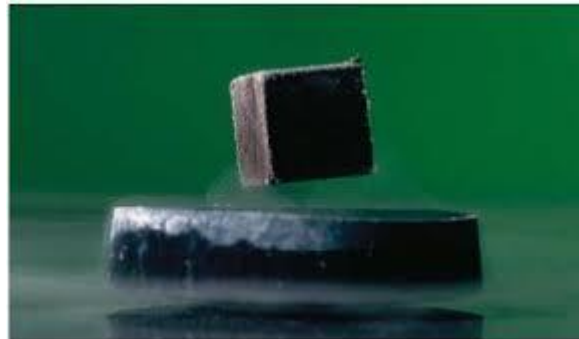
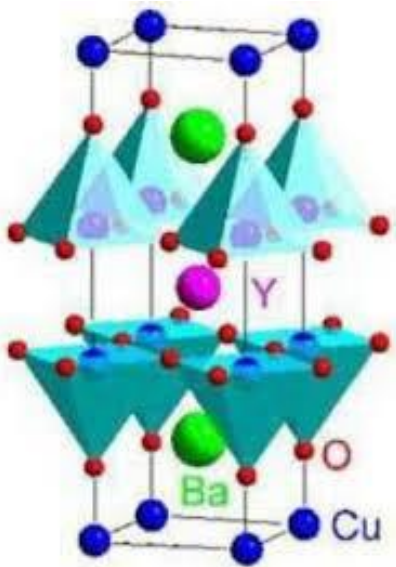


ВТСП на основе Cu(II)

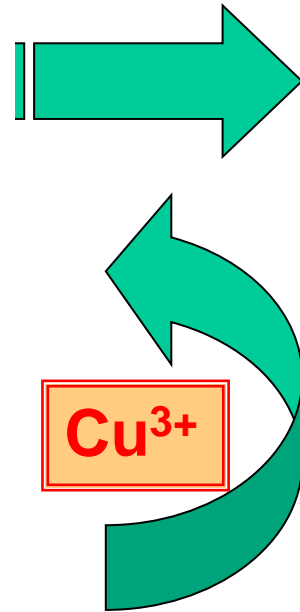
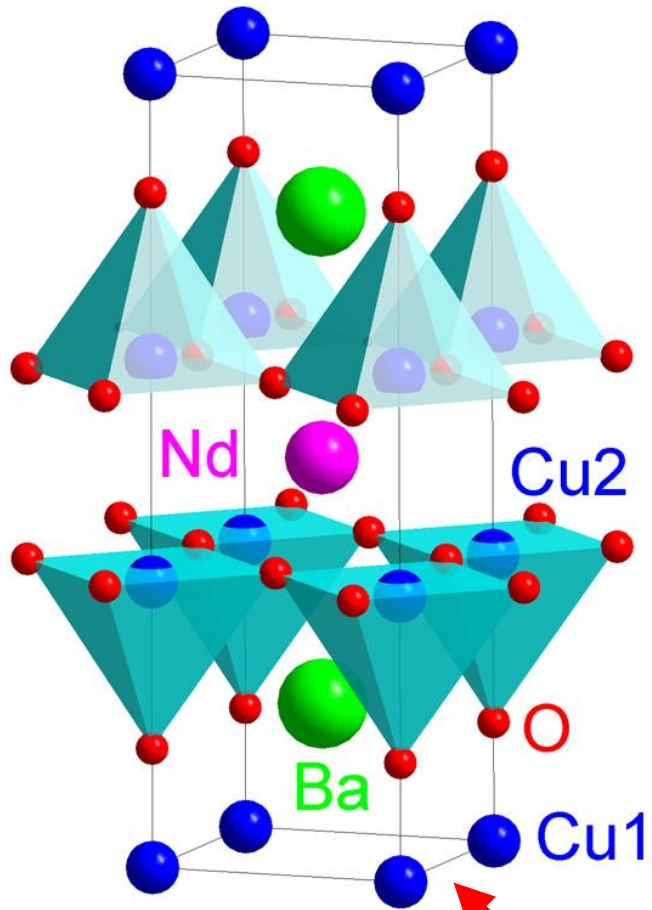
1. Сложные оксиды меди



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



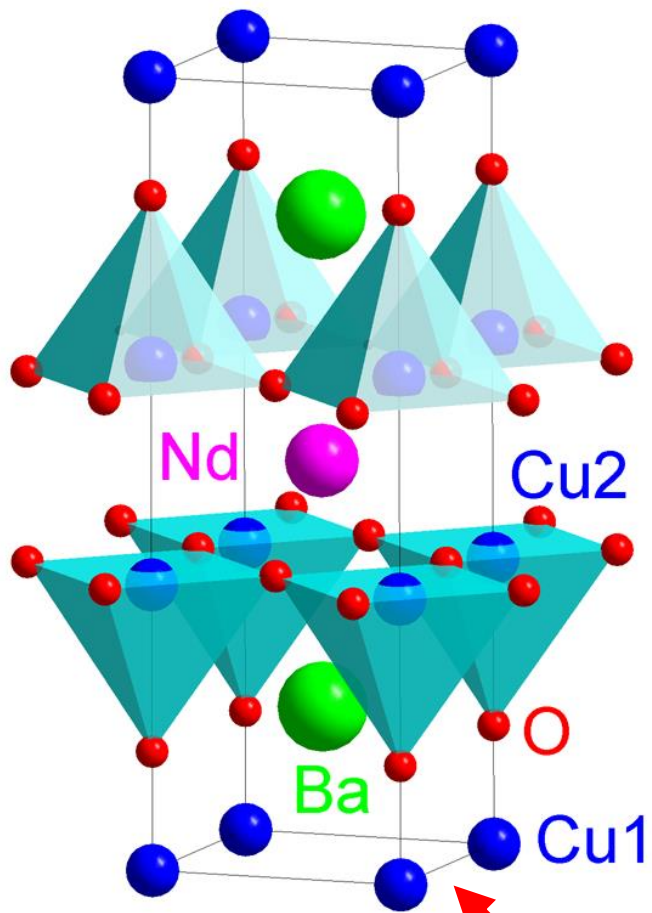
ВТСП на основе Cu(II)



Магнитная левитация (ISTEC)



ВТСП на основе



O_2

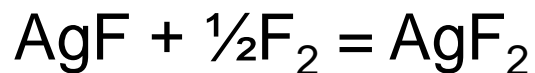


浮いた
土佐ノ海
3азор

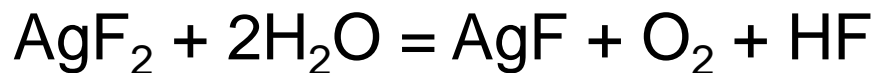
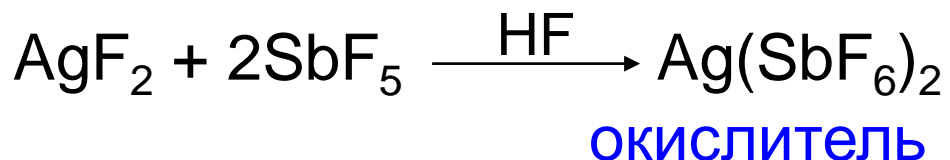
STEC)

Соединения Ag, Au (II)

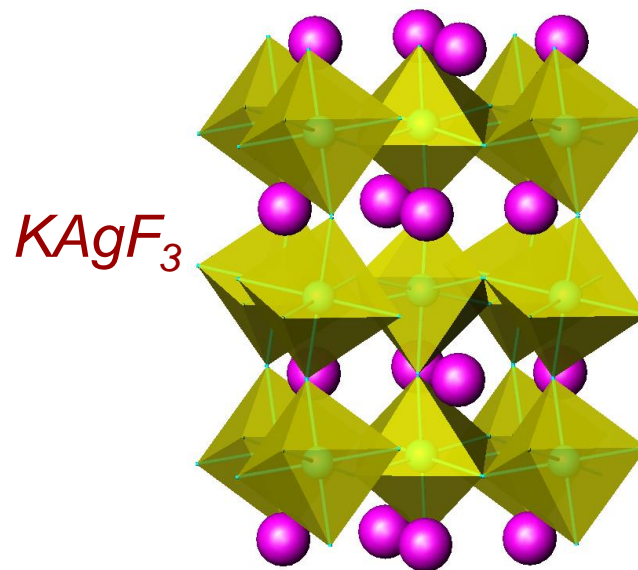
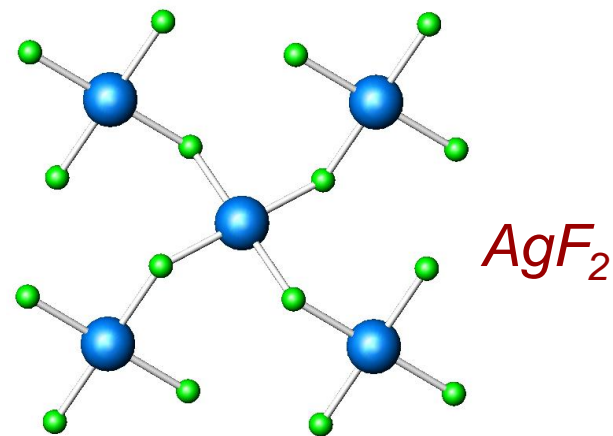
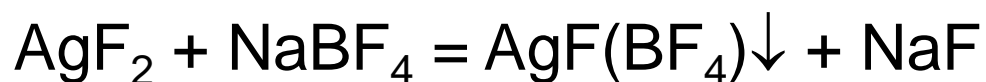
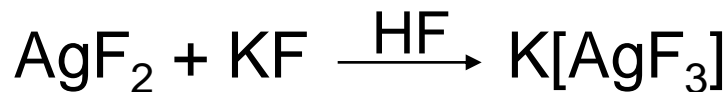
1. Фторид Ag(II)



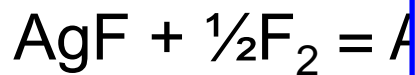
темно-коричневый, т.пл. 690 °С



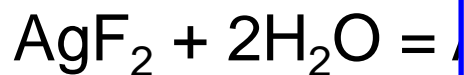
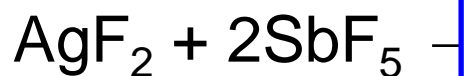
2. Фторокомплексы



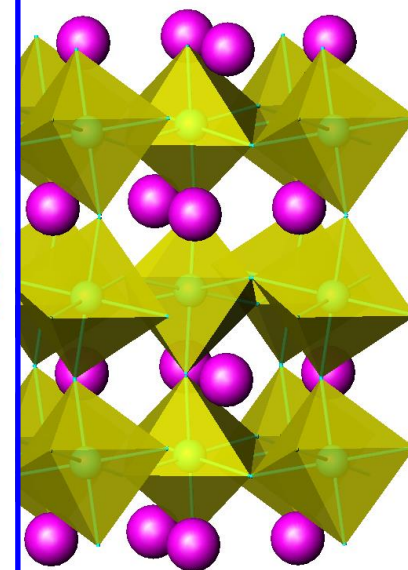
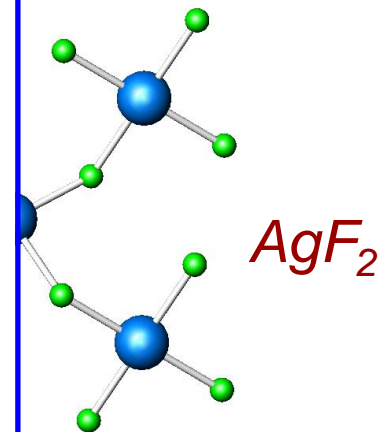
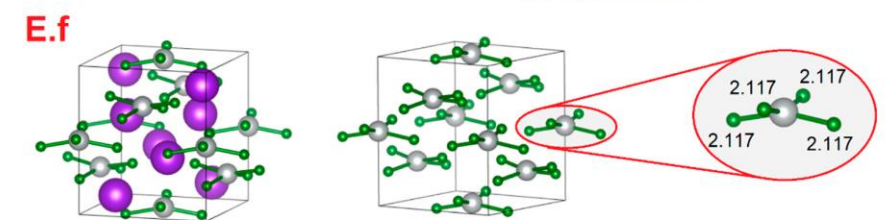
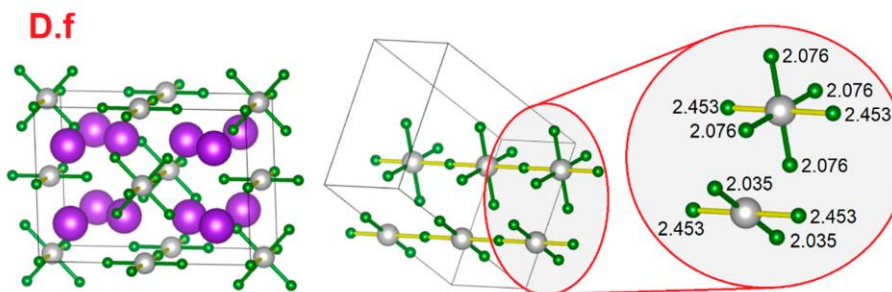
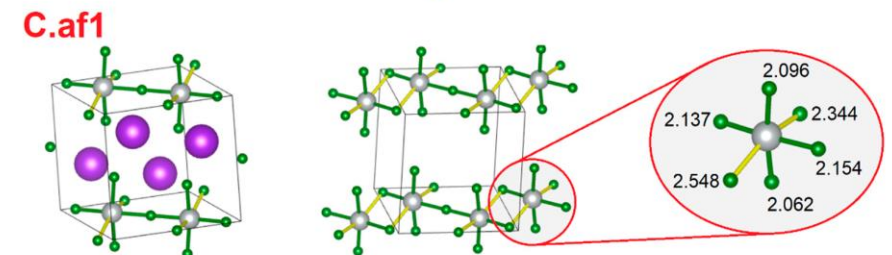
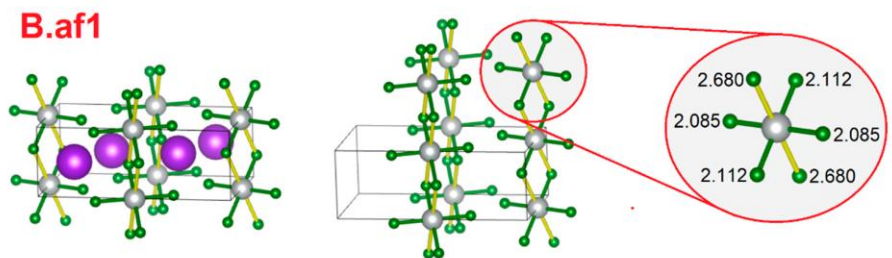
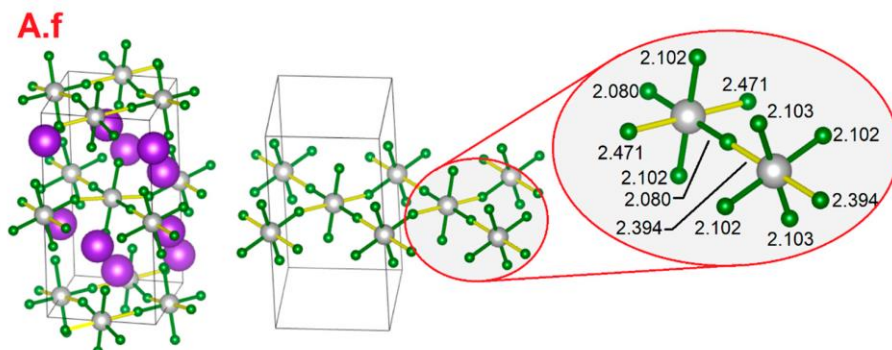
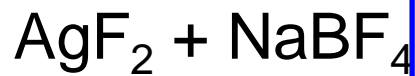
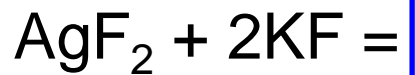
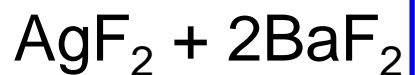
1. Фторид Ag(II)



темно-коричневый



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

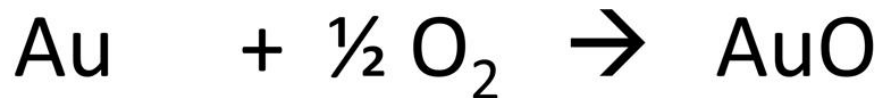


$$E^0(\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+) = 1.98 \text{ В}$$

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



$$P = 2.5 \text{ ГПа}$$

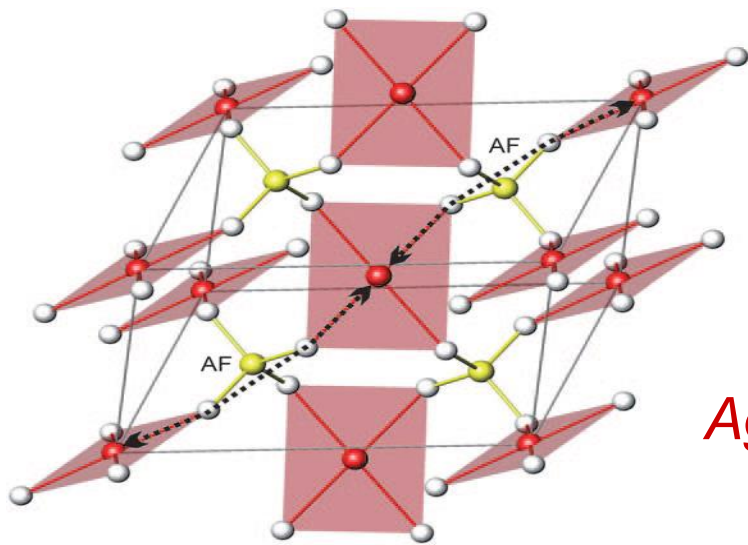
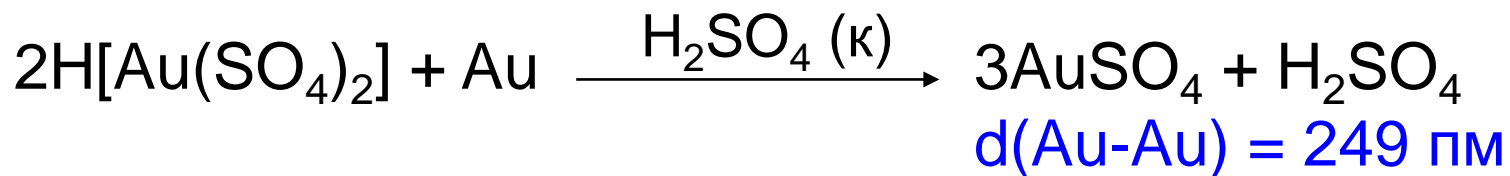


Соединения Ag, Au (II)

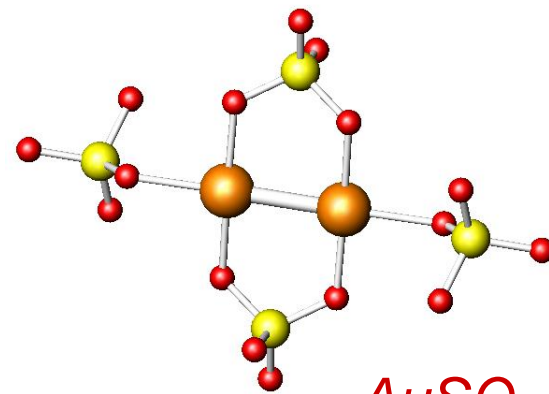
5. Соли Ag(II)



6. Соли Au(II)



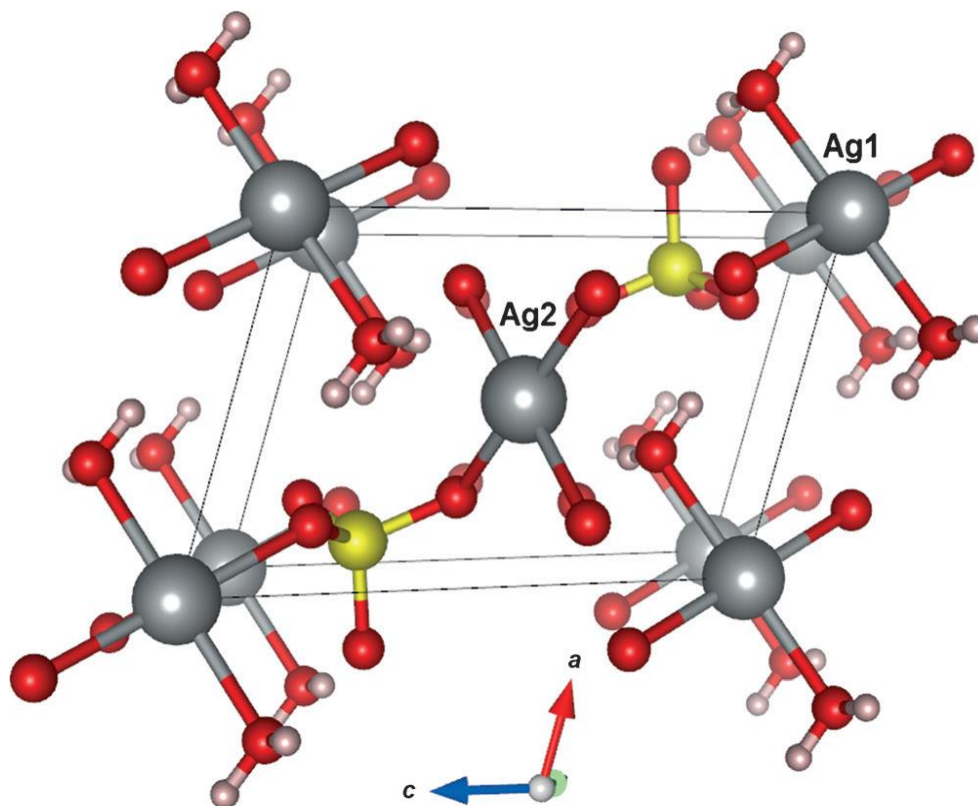
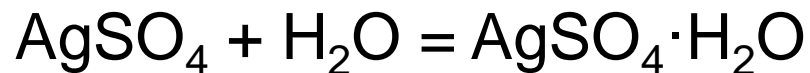
AgSO_4



AuSO_4

Соединения Ag, Au (II)

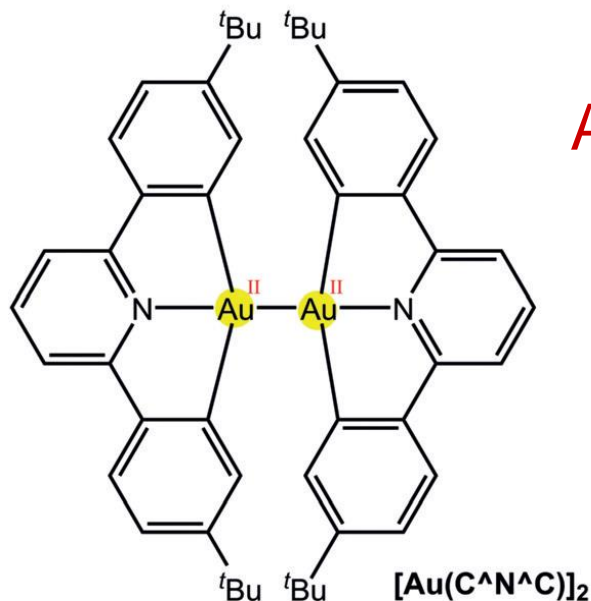
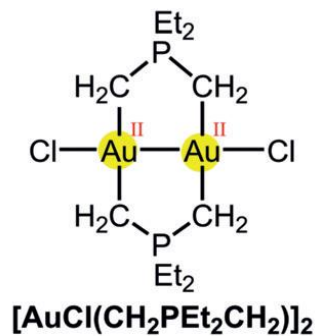
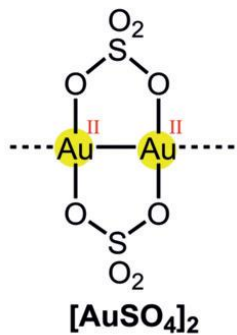
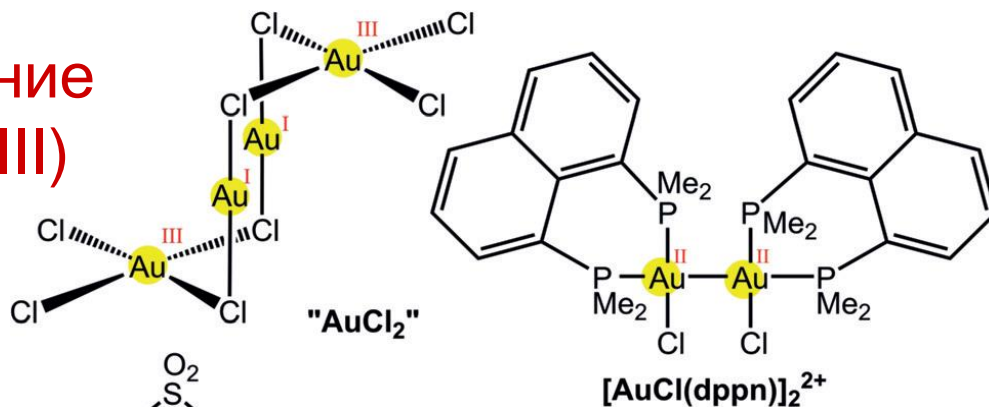
7. Гидраты солей Ag(II)



Соединения Ag, Au (II)

8. Биядерные производные Au(II)

Чередование
Au(I), Au(III)

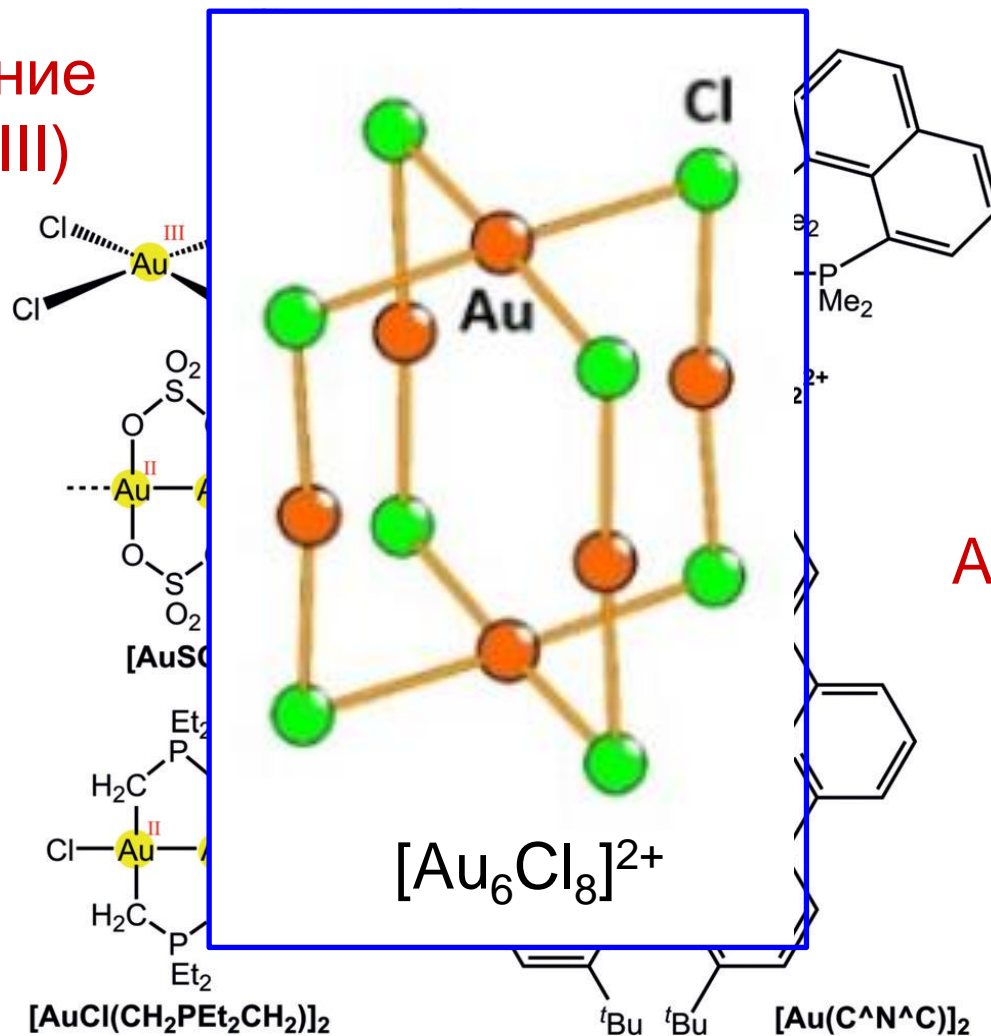


Димеры
Au(II) – Au(II)

Соединения Ag, Au (II)

8. Биядерные производные Au(II)

Чередование
Au(I), Au(III)

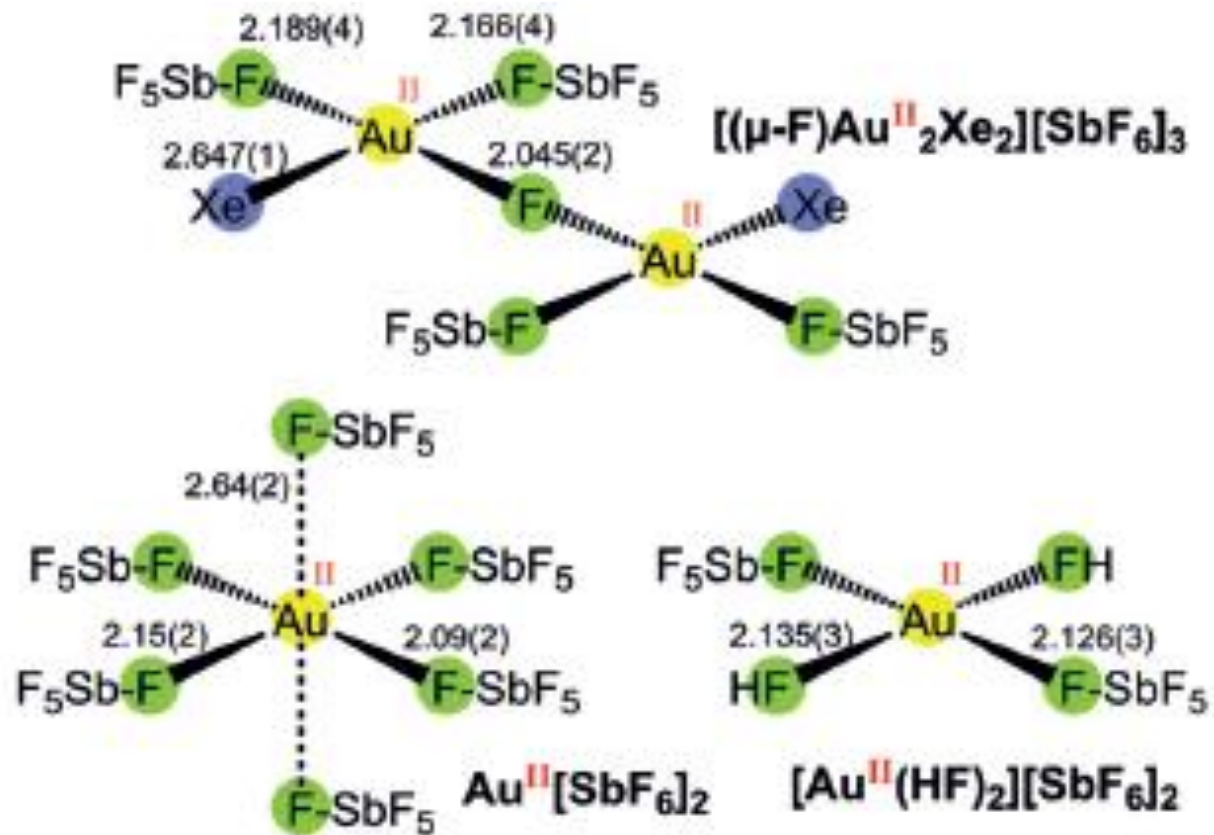


Димеры
Au(II) – Au(II)

Соединения Ag, Au (II)

9. Моноядерные производные Au(II)

только фторопроизводные!



Галогениды Cu, Ag, Au(I)

—



белый

т.пл. 450 °С



светло-желтый

т.пл. 504 °С



белый

т.пл. 604 °С



коричневый

т.пл. 435 °С



белый

т.пл. 457 °С



светло-желтый

т.пл. 434 °С



желтый

т.пл. 560 °С

—



светло-желтый

т.разл. 400 °С



желтый

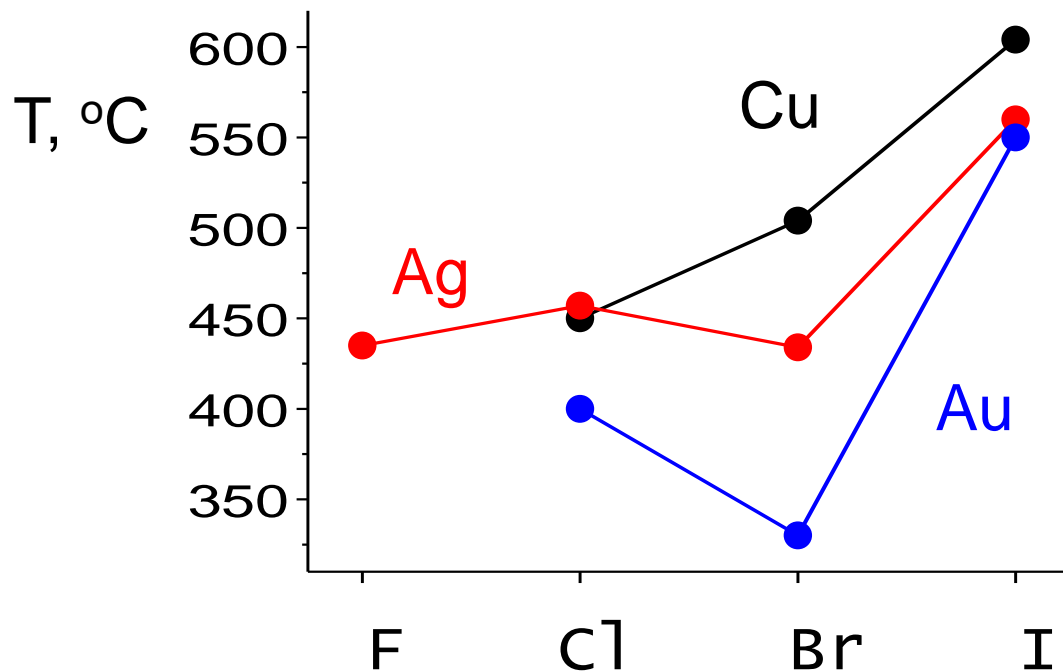
т.разл. 330 °С



оранжевый

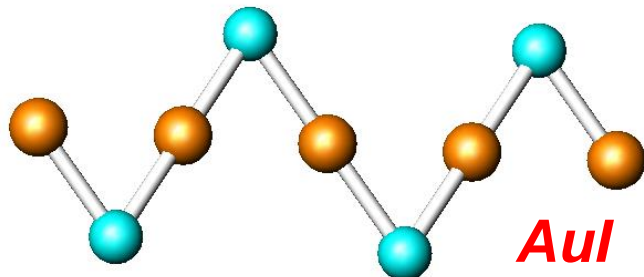
т.разл. 550 °С

Галогениды Cu, Ag, Au(I)



CuX , AgX – структуры NaCl , ZnS ;

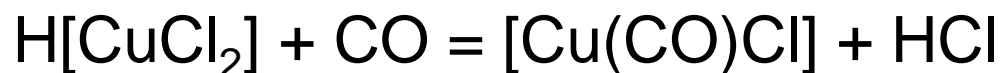
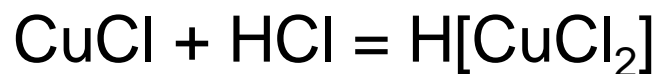
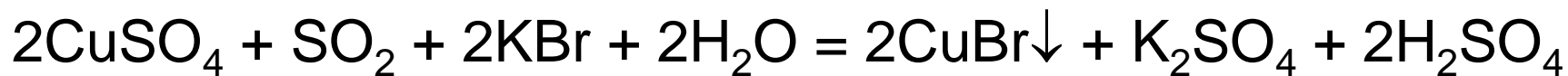
AuX – структура AuI



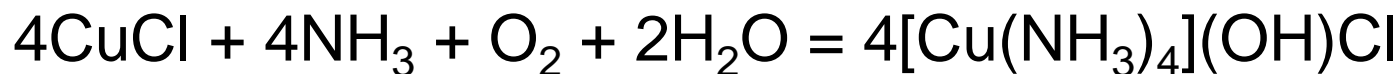
$d(\text{Au-I}) = 262 \text{ пм}$
 $\angle(\text{I-Au-I}) = 180^\circ$

Галогениды Cu(I)

1. Получение CuX и растворение за счет комплексообразования

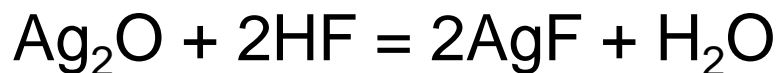


2. Окисление CuX в растворе, диспропорционирование CuF

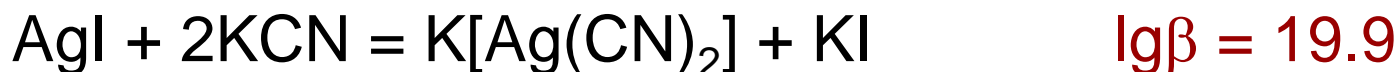
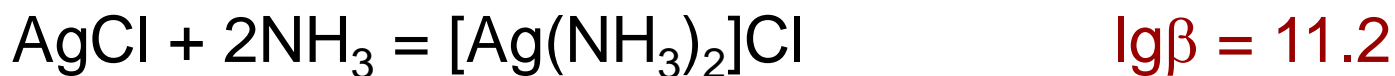


Галогениды Ag(I)

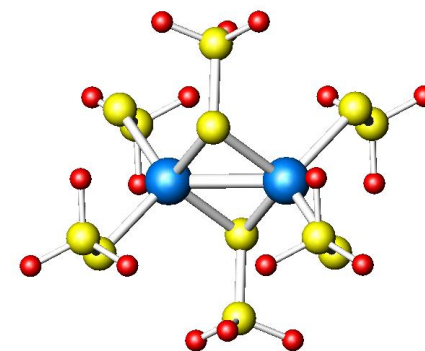
3. Только AgF растворим в воде



4. Растворение AgX за счет комплексообразования

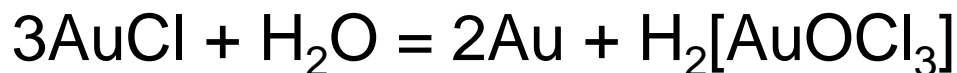


5. Катионные комплексы AgX



Галогениды Au(I)

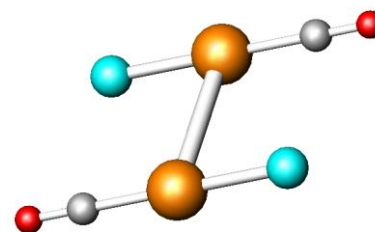
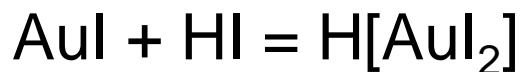
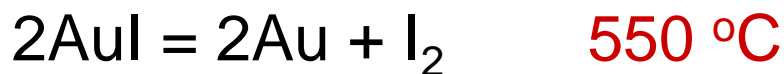
6. AuCl, AuBr разлагаются водой



7. AuCl, AuBr образуют галогенкарбонилы

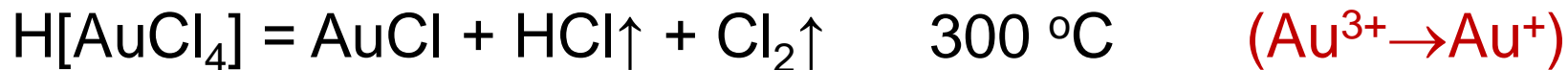


8. AuI устойчив



Au(CO)Cl

9. Получение AuX



Оксиды Cu, Ag, Au(I)



красный
т.пл. = 1236 °С

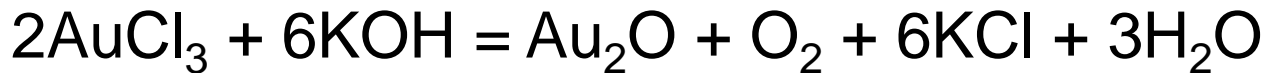


коричневый
т.разл. = 370 °С

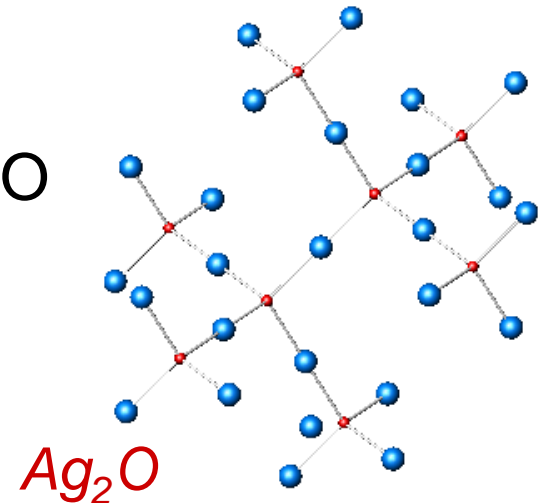


фиолетовый
т.разл. \approx 200 °С

1. Получение

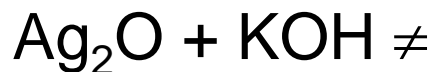
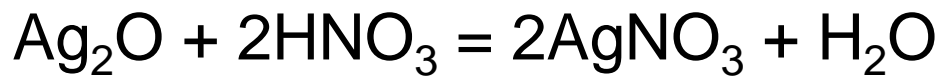


2. Также известны



Оксиды Cu, Ag, Au(I)

3. Оксиды нерастворимы в воде, гидроксиды неустойчивы



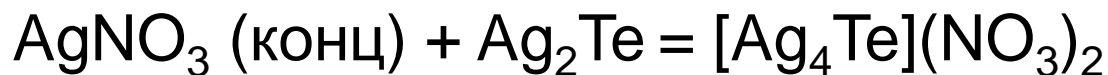
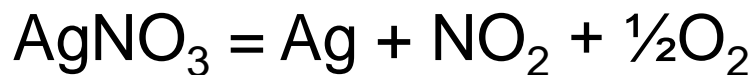
аналогично Cu, Au

4. Cu_2O , Au_2O диспропорционируют в кислой среде



Соединения Cu, Ag, Au (I)

1. Кислородные соли Ag(I)



2. Соли Ag⁺ плохо растворимы, кроме



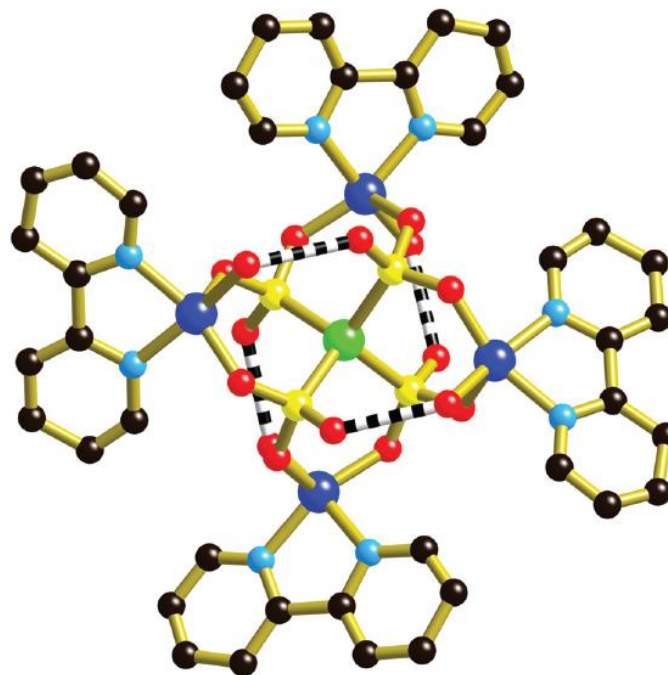
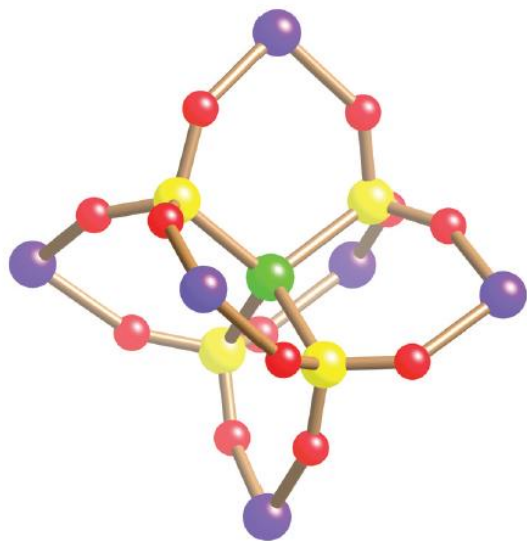
3. Соли кислородных кислот Cu⁺, Au⁺ разлагаются водой



Соединения Cu, Ag, Au (I)

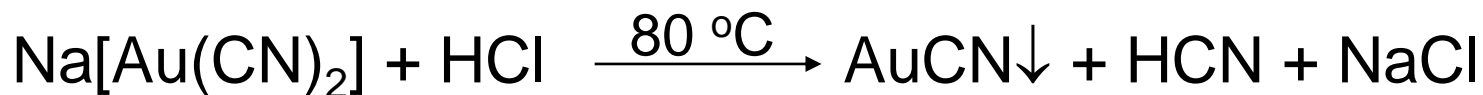
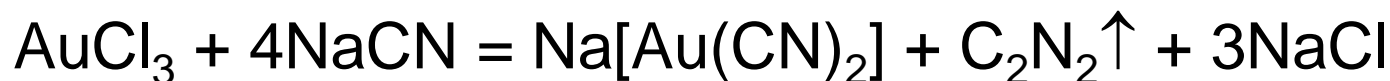
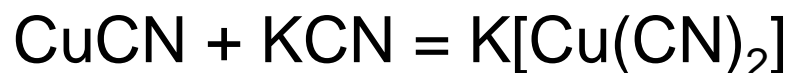
4. Сульфитные комплексы

Cu-SO_3^{2-} (только связь Cu-S !). Анион $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_4]^{7-}$

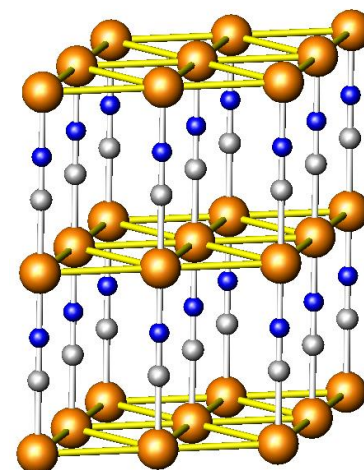
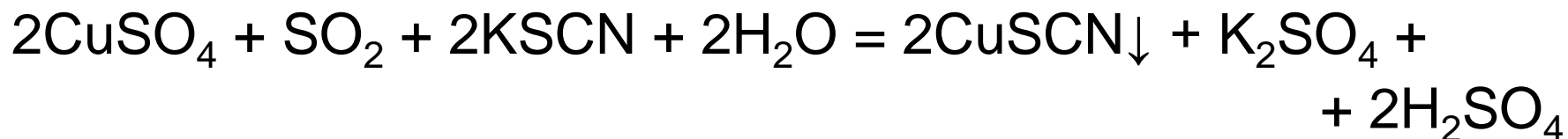


Соединения Cu, Ag, Au (I)

5. Цианидные и роданидные производные



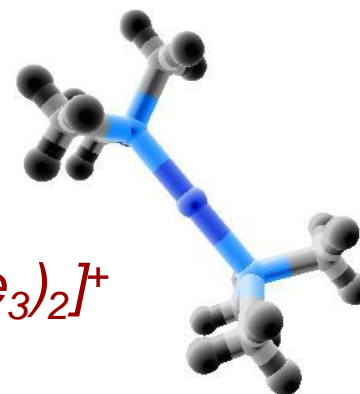
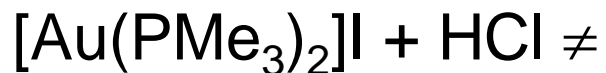
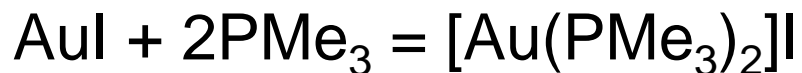
не растворим в воде



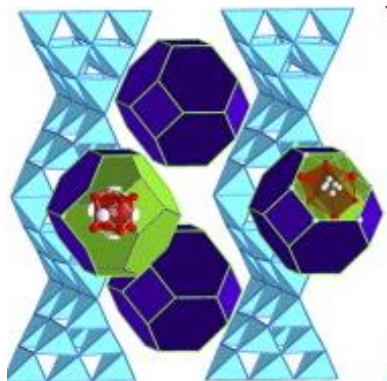
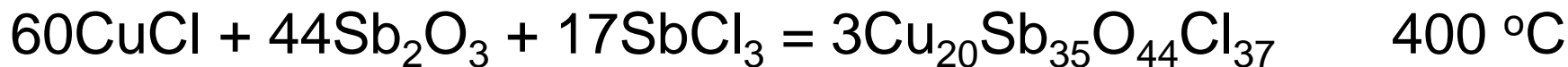
AuCN

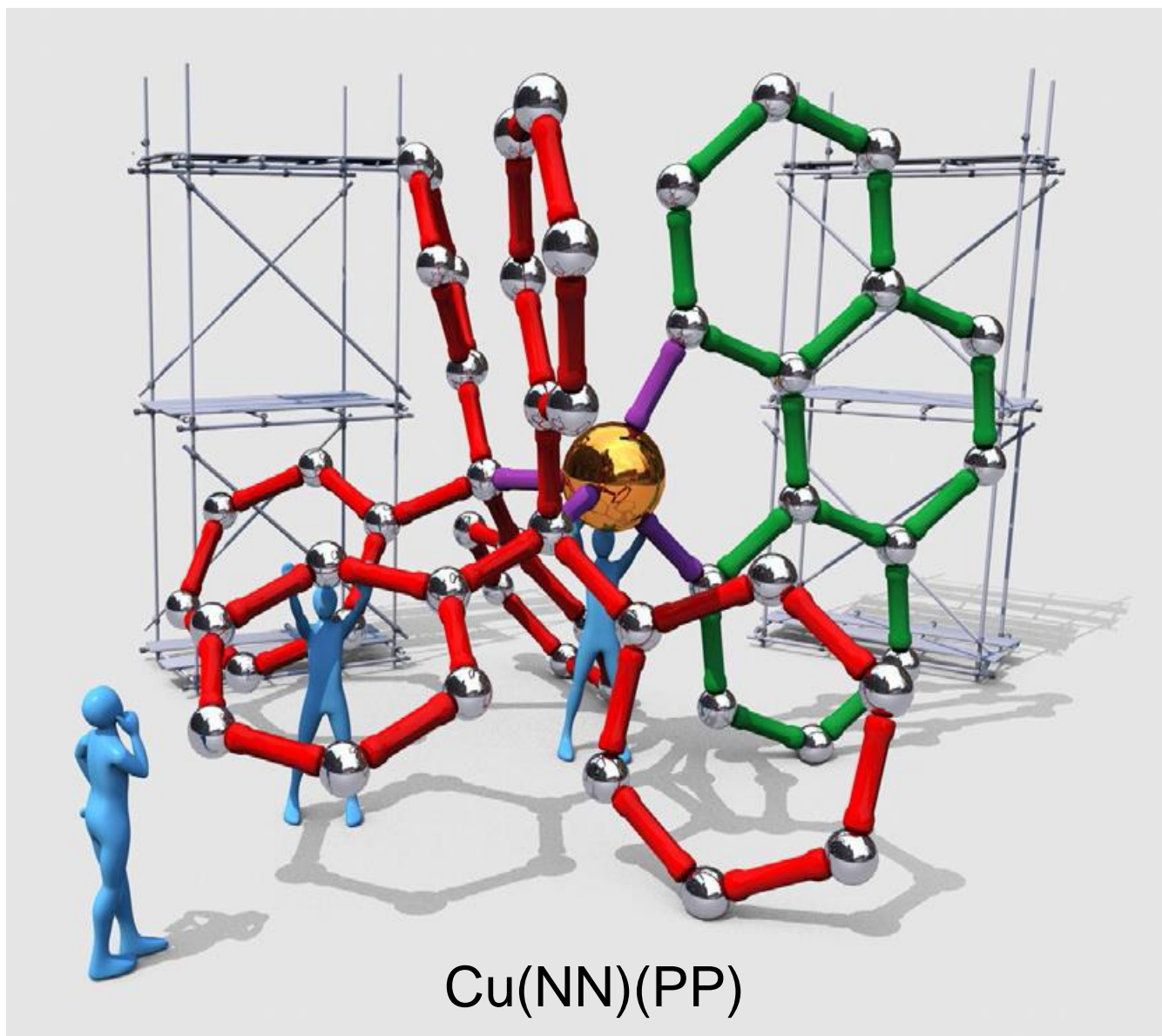
Соединения Cu, Ag, Au (I)

6. Фосфиновые производные Au(I)



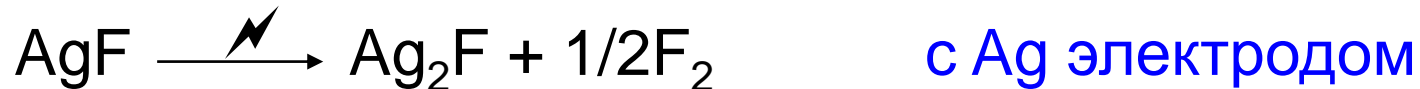
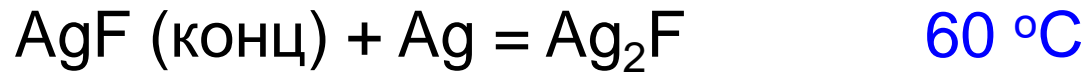
7. Устойчивые супрамолекулярные ансамбли





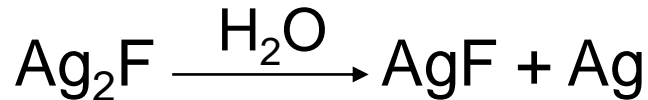
Низшие с.о. Cu, Ag, Au

1. Субфторид серебра

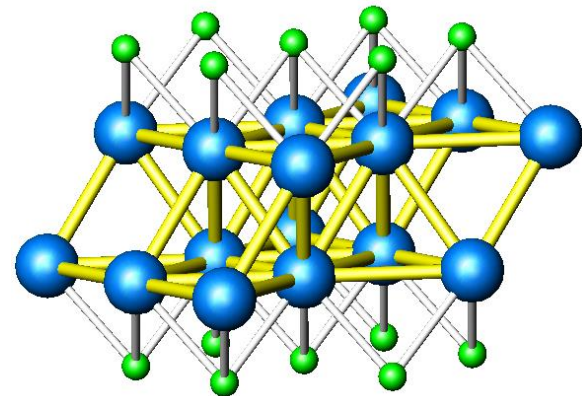


бронзовый, металлический проводник

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



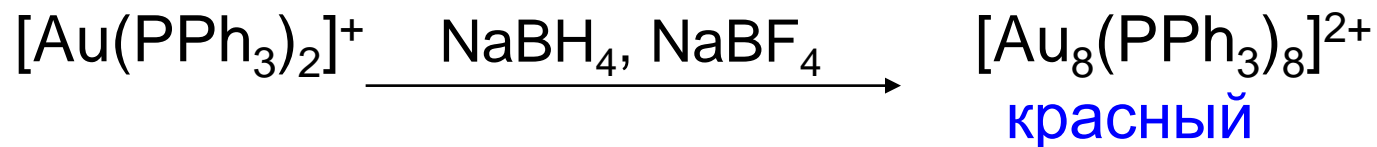
Cu, Au: аналоги неизвестны



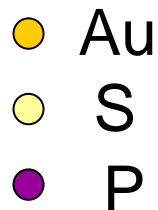
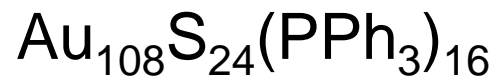
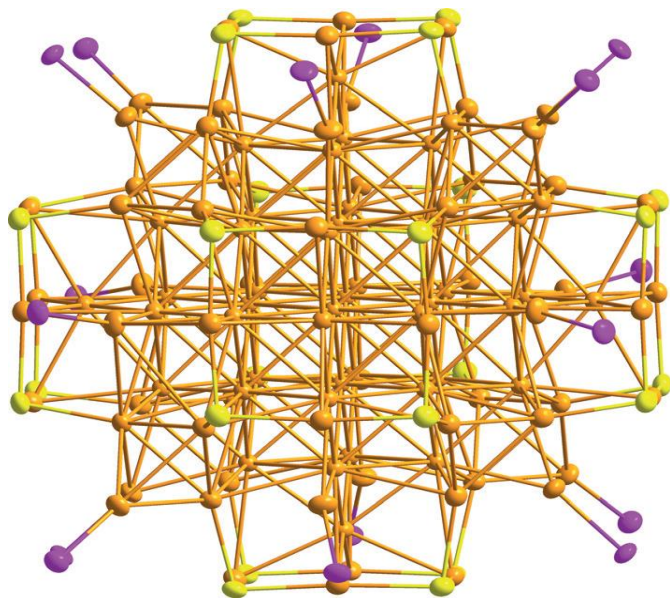
Ag_2F

Низшие с.о. Cu, Ag, Au

2. Кластеры золота

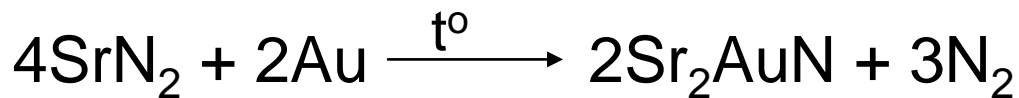
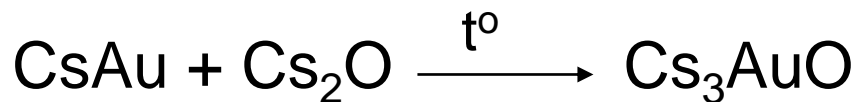
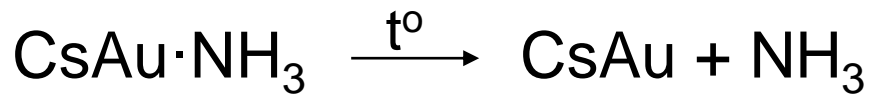
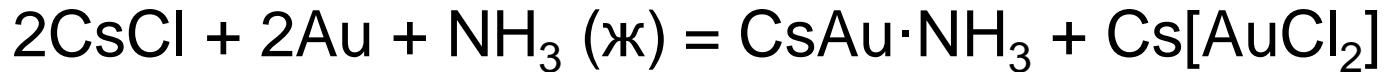


Известны Au_9^{3+} , Au_{11}^{5+} , ... до $\text{Au}_{108}\text{S}_{24}(\text{PPh}_3)_{16}$
только с P-, S-содержащими лигандами



Низшие с.о. Cu, Ag, Au

3. Анионы Au: $Au^{-1} (5d^{10}6s^2)$



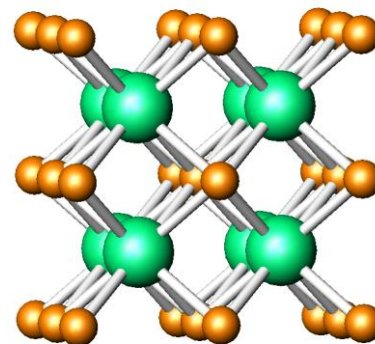
Известны $Rb_7Au_5O_2$, $Cs_8Au_3(AlO_4)$

Причина образования:

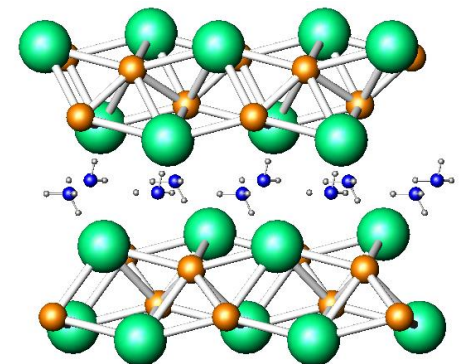
$$A_e(S) = 2.08$$

$$A_e(Au) = 2.31$$

$$A_e(I) = 3.30$$

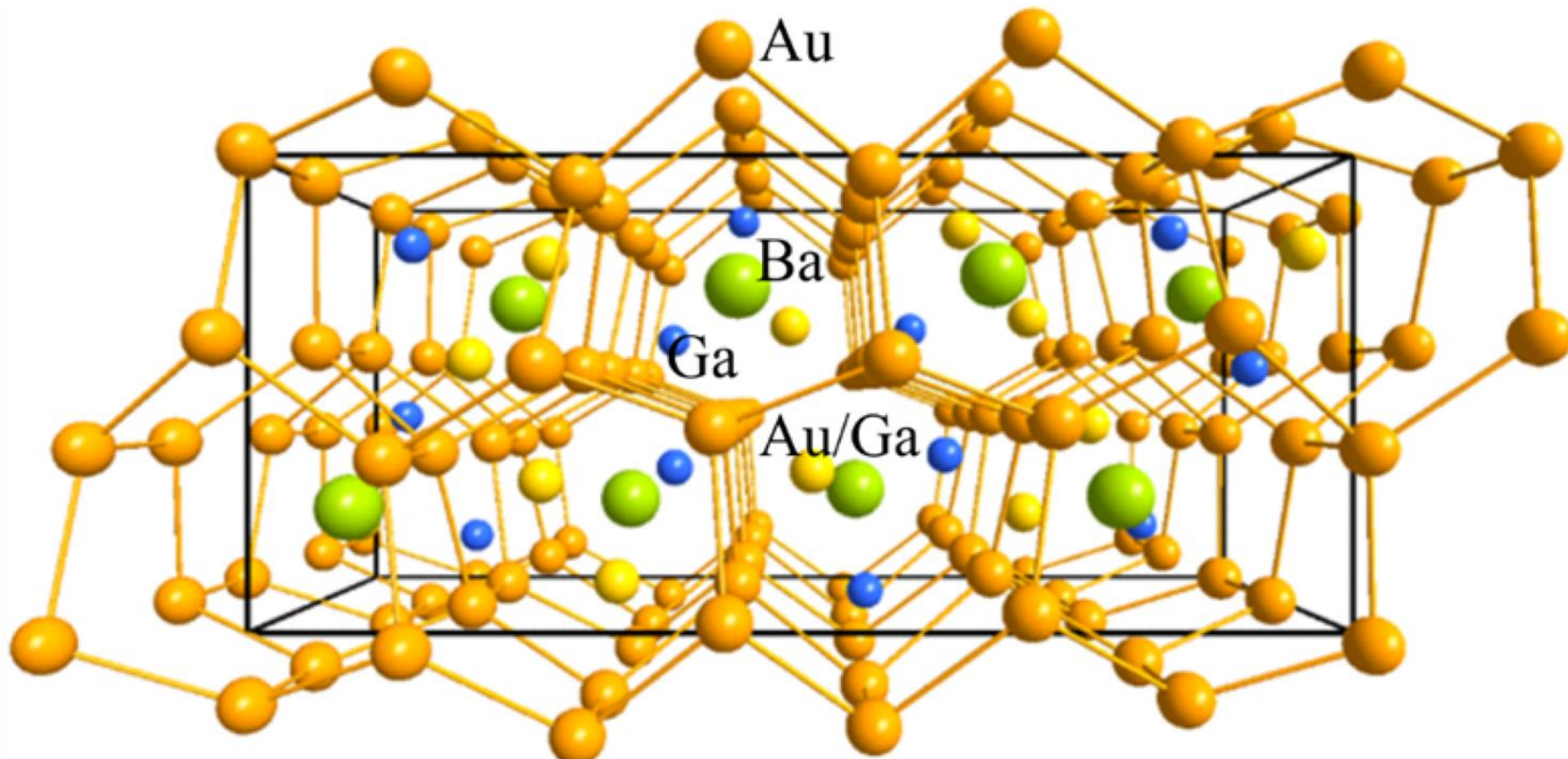


$CsAu$



$CsAu \cdot NH_3$

Низшие с.о. Cu, Ag, Au



Полианион из атомов золота в структуре BaAu₅Ga₂

(Acc. Chem. Res. 2017, 50, 2633–2641)

C.O. Cu, Ag, Au

Cu

Ag

Au

+1

Ag⁺

d¹⁰

+2

Cu²⁺

d⁹ (t_{2g}⁶e_g³)

Я.-Т.

+3

Au³⁺

d⁸

квадрат

Различаются основные С.О. !

Биологическая роль Cu

1. Гемоцианин – «голубая кровь»

2. Перенос электрона в белках

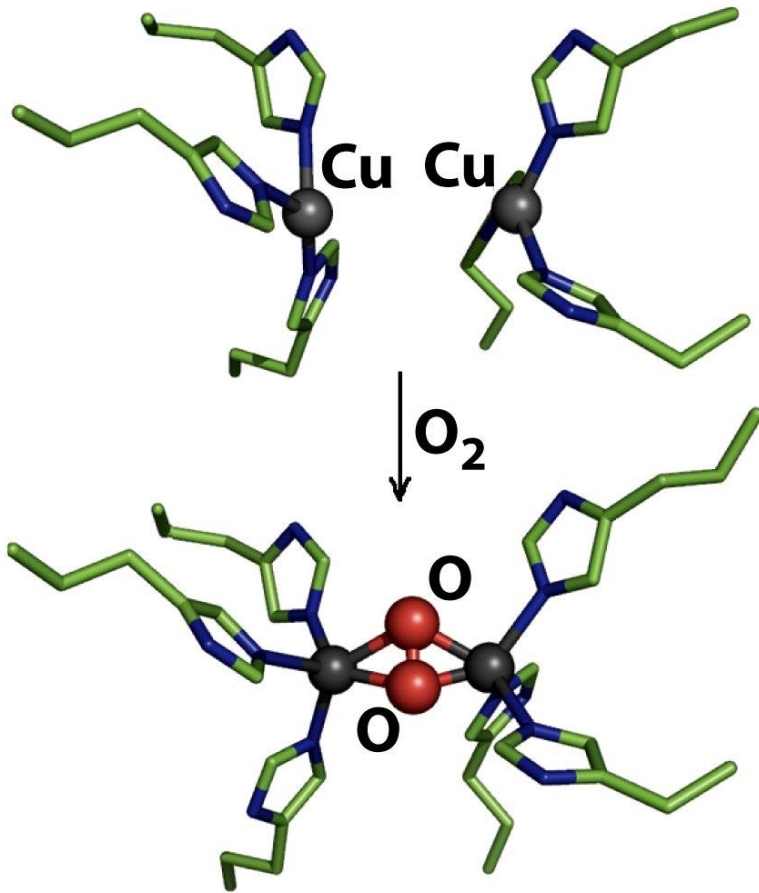


Figure 26-18
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

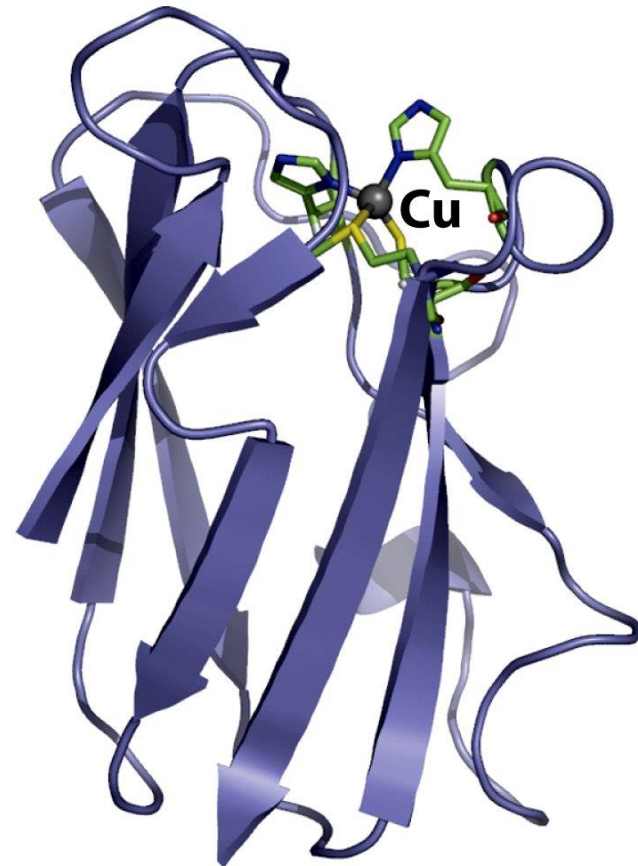


Figure 26-25
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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.