

2Л21. Химия элементов I-Б группы: Cu, Ag, Au.

	Cu	Ag	Au
N пп	29	47	79
ЭО	1,90	1,93	2,54
эл. конфигурация	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
$r_{мет.},$ пм	127,8	144,4	144,2
$rM^V,$ пм	-	-	57
$rM^{III},$ пм	54	75	85
$rM^{II},$ пм	73	94	-
$rM^I,$ пм	77	115	137
$I_1,$ кДж/моль	745,4	<u>731</u>	890,1
$I_2,$ кДж/моль	<u>1958</u>	2073	1980
$I_3,$ кДж/моль	3554	3361	<u>2900</u>
$T_{пл.},$ °C	1083	<u>961</u>	1064
$T_{кип.},$ °C	2570	2155	2808
$\Delta H_{пл.},$ кДж/моль	13,0	11,1	12,8
$\Delta H_{исп.},$ кДж/моль	307	258	343
$\Delta H_{ат.},$ кДж/моль	337	284	379

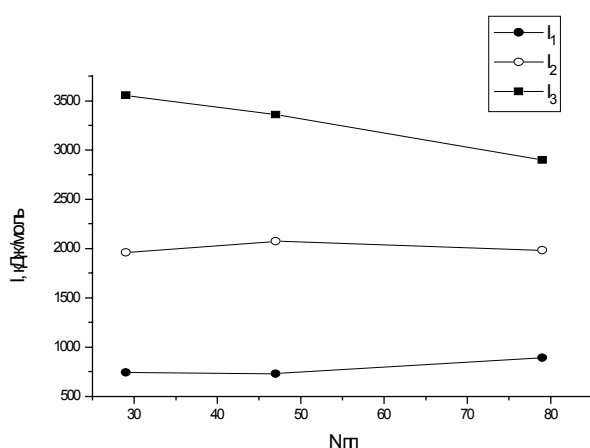


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации Cu, Ag, Au.

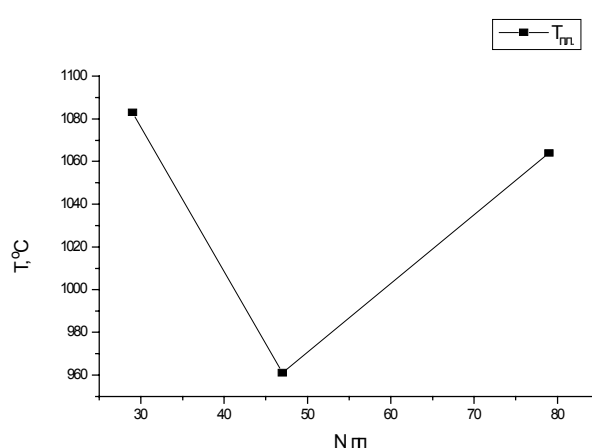


Рис.2. Изменение температур плавления Cu, Ag, Au.

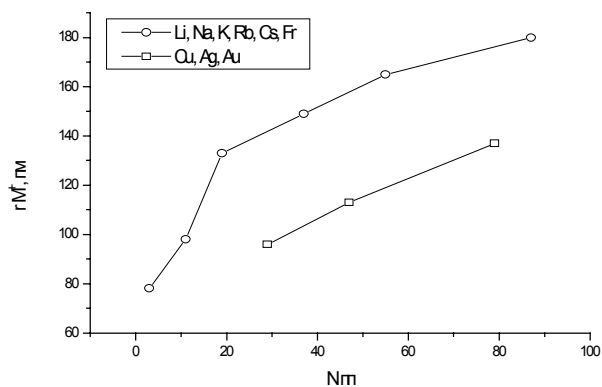
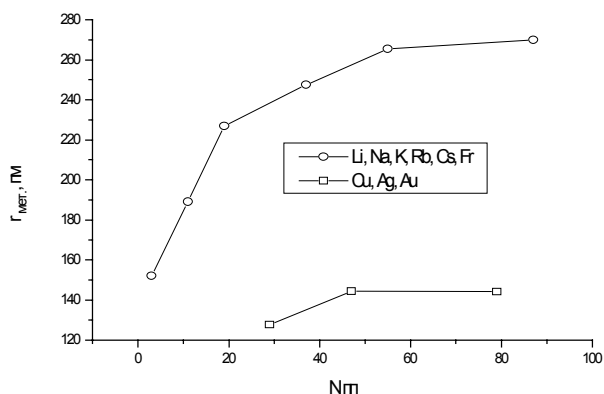


Рис.3. Изменение металлических радиусов Cu, Ag, Au в сопоставлении со щелочными металлами.

Рис.4. Изменение ионных радиусов Cu, Ag, Au в сопоставлении со щелочными металлами.

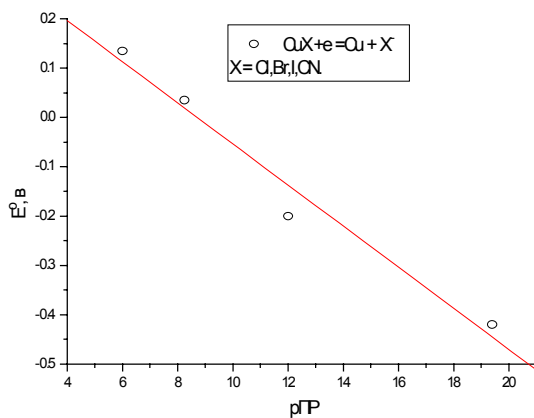
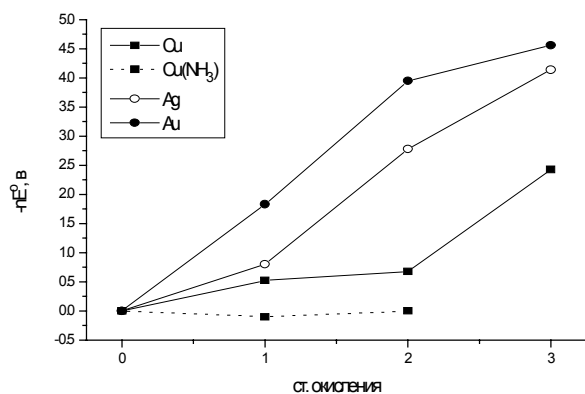
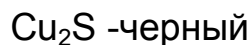
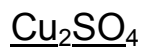
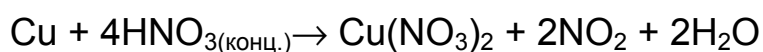
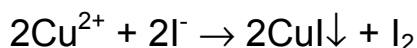
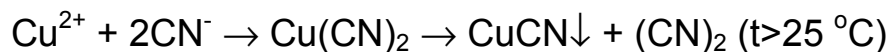
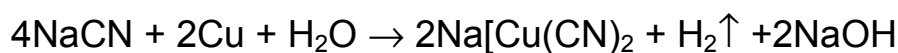
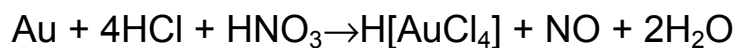


Рис.5. Диаграммы Фроста Cu, Ag, Au.

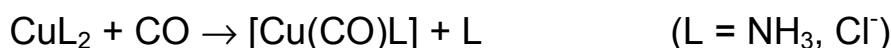
Рис.6. Изменение потенциалов CuX от растворимости.



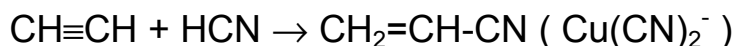
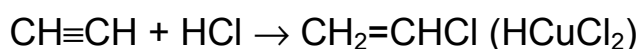


Устойчивость комплексных соединений (рК) Cu(I), Ag(I), Au(I).

Состав комплекса	M = Cu	Ag	Au
MCl_3^{2-}	5,30	5,40	-
MBr_2^-	5,89	7,11	12,4
MI_2^-	8,76	13,85	-
$\text{M}(\text{CNS})_2^-$	12,11	7,57	2,3
$\text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$	12,22	13,60	-
$\text{M}(\text{CN})_2^-$	24	21,1	38,3
$\text{M}(\text{NH}_3)_2^+$	10,87	7,03	-

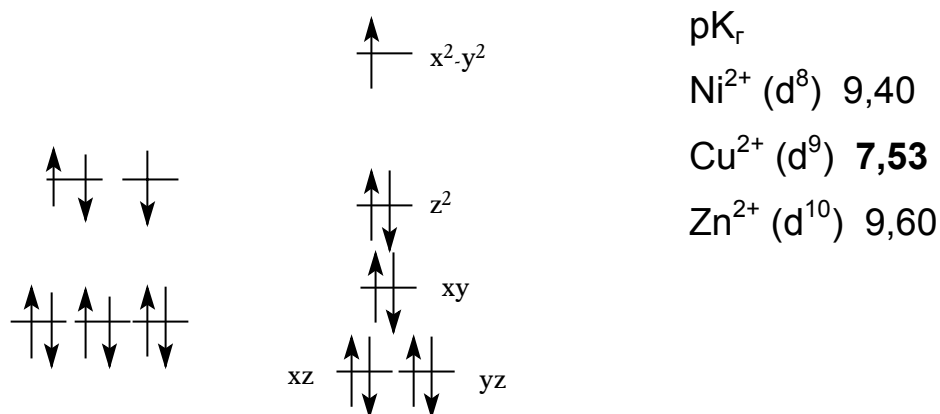


Катализ Cu(I).



$\text{Э}^{\text{II}} (\text{d}^9)$

$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$ к.ч. 6 - искаженный октаэдр



Структурные искажения координационного полиэдра Cu(II). (Эффект Яна-Теллера).

Соединение	длины экваториальных связей	длины аксиальных связей, пм
CuF_2	193 (4 F)	227 (2 F)
CuCl_2	230 (4 Cl)	293 (2 Cl)
CuBr_2	240 (4 Br)	318 (2 Br)

Na_2CuBr_4	191 (4 Br)	237 (2 Br)
KCuF_3	207 (4 F)	196 (2 F)
$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	228 (2 Cl), 193 (2 H_2O)	295 (2 Cl)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	205 (4 NH_3)	259 (H_2O), 337 (H_2O)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	207 (4 NH_3)	262 (2 NH_3)

$\text{Ag(II)} \quad d^9 \quad \text{к.ч.} = 4 \text{ (квадрат)}$

$[\text{Ag}(\text{Py})_4]^{2+}; [\text{Ag}(\alpha\text{-dipy})_2]^{2+}; [\text{Ag}(\text{phen})_2]^{2+}$.

$\text{Ag}^+ + 4\text{Py} + 1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{Py})_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{Э(III)} \quad d^8$

$3\text{CsCl} + \text{CuCl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{Cs}_3\text{CuF}_6 \quad (\mu = 2,8 \text{ м.Б.})$

$\text{KCuO}_2, \quad \text{Li}_6\text{Cu}_2\text{O}_6 \quad \text{(квадрат, квадратная пирамида)}$

$\text{к.ч.} = 4 \quad \text{к.ч.} = 5$

$[\text{M}^{\text{III}}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}; [\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-} \quad \text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$

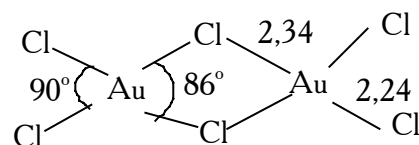
$\text{M}^{\text{I}}\text{AgF}_4 \quad \text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Cs} \quad \text{к.ч.} = 4 \quad \text{(квадрат)}$

$“\text{AgO}” \Rightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 \quad \text{Ag}^{\text{I}} - \text{O} \ 2,18 \text{ \AA} \quad (\text{к.ч.} = 2)$

$\text{Ag}^{\text{III}} - \text{O} \ 2,05 \text{ \AA} \quad (\text{к.ч.} = 4)$

$\text{AuX}_4^- \quad \text{к.ч.} = 4, \text{ квадрат } \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}$

AuCl_3



$(\text{AuF}_2\text{F}_{2/2})_6 \rightleftharpoons \text{AuF}_3$

$\text{Au}^{\text{V}} \quad \text{Au} + \text{O}_2 + 3\text{F}_2 \quad (370^\circ, 8 \text{ атм}) \rightarrow \text{O}_2[\text{AuF}_6] \quad (-180^\circ) \rightarrow \text{AuF}_5$

$\text{Cu}^{\text{IV}} \quad (d^7) \quad \text{Cs}_2\text{CuF}_6$

Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 585-595.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 311-327, 476-490.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.244-279.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 289-338.