

1 Загальні зауваження

- Електронна конфігурація: $(n - 1)d^{10}ns^1$
- Ступені окиснення
 - Cu: +1, +2, +3
 - Ag: +1, +2
 - Au: +1, +3
- Ступені окиснення перевищують номер групи у короткоперіодній формі Періодичної системи
- Різниця у властивостях елементів однієї групи найбільша саме для цих елементів
- Елементи рідкісні (Au – $10^{-10}\%$), проте зустрічаються у поліметалічних рудах. Золото утворює самородки

2 Прості речовини

Прості речовини: загальні зауваження

- Деякі характеристики металів

| | Cu | Ag | Au |
|---|-------|-------|-------|
| $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ | 1083 | 962 | 1064 |
| $\rho, \text{г/см}^3$ | 8,94 | 10,50 | 19,32 |
| $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M}), \text{В}$ | +0,34 | +0,80 | +1,50 |

- Усі метали благородні!
- Найкращі провідники електрики й тепла серед металів
- Cu і Au мають характерне забарвлення

Реакції простих речовин

- З киснем реагує лише мідь



- З S реагують Cu і Ag: $2\text{E} + \text{S} \xrightarrow{>200\text{ }^\circ\text{C}} \text{E}_2\text{S}$

- При нагріванні з Cl_2 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються $\overset{+2}{\text{Cu}}\text{Cl}_2$, $\overset{+1}{\text{Ag}}\text{Cl}$ і $\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_3$
- F_2 пасивує Cu , але не інші метали
 - $\text{Ag} + \text{F}_2 \xrightarrow{>300\text{ }^\circ\text{C}} \text{AgF}_2$
 - $2\text{Au} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{>300\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{AuF}_3$
- Якісна реакція на озон (O_3):
 - $\text{Ag} + \text{O}_2 \nrightarrow$
 - $\text{Ag} + \text{O}_3 = \text{AgO} + \text{O}_2$

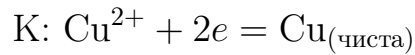
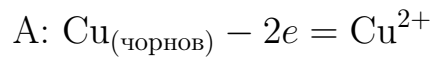
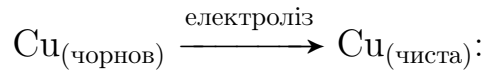
Реакції з основними реагентами

- Благородні метали, тому:
 - $\text{E} + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$, $\text{E} + \text{HCl} \nrightarrow$
- Кислоти-окисники діють на Cu і Ag
 - $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Au розчиняють у «царській горілиці»
 - $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- З лугами реакція не йде навіть у присутності окисника (Ag – матеріал для тиглів)
- Розчинення з використанням комплексоутворення:
 - $2\text{Cu} + 4\text{HCl}(\text{конц}) = 2\text{H}[\text{CuCl}_2] + \text{H}_2$
 - $4\text{Cu} + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
 - $4\text{E} + \text{O}_2 + 8\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4[\text{E}(\text{CN})_2]^- + 4\text{OH}^-$
 - $4\text{Au} + \text{O}_2 + 8\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$

Одержання простих речовин

- З сульфідних руд Cu видобувають так:
 - $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$ – обпал
 - $\text{CuO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{CO}$ – відновлення

– одержану «чорнову» мідь *рафінують* електролітично:

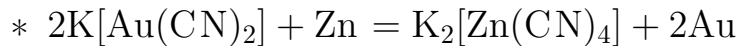
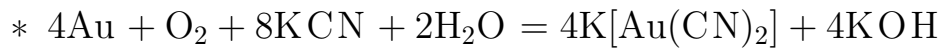


• Одержання золота:

– промивання золотоносного піску ($\rho(\text{Au}) = 19,3 \text{ г/см}^3$)

– амальгамний спосіб (одержання сплаву $\text{Au} + \text{Hg}$)

– ціанідний спосіб



3 Сполуки купруму

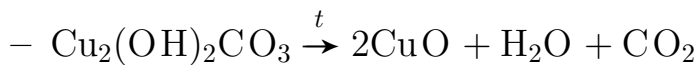
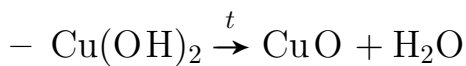
Сполуки Cu : кислотно-основні властивості

• Ступені окиснення Cu

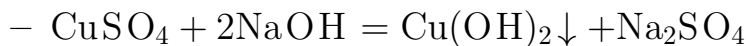
– $+2$ – стійкий, сполуки забарвлені

– $+1$ – нестійкий, сполуки незабарвлені

• Оксиди купруму одержують непрямим шляхом

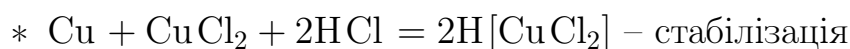
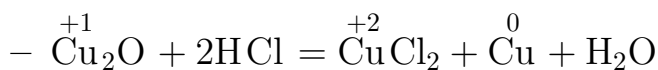
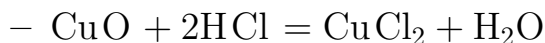


• Оксиди з водою не взаємодіють:



– CuOH розкладається у момент виділення на Cu_2O і H_2O

• Оксиди виявляють більш виражені основні властивості



- Кислотна функція сполук виражена слабо
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH}_{(\text{конц})} = \text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$
 - $\text{CuCl} + \text{KCl} \xrightarrow{\text{сплавлення}} \text{K}[\text{CuCl}_2]$ – тільки хлоридні комплекси
- Солі Cu^{2+} гідролізовані
 - $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$
 - $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOHCl} + \text{HCl}$
- «Прості» сполуки Cu^+ нестійкі

$$\text{Cu}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{розчинення}} \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$$

$$2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{виняток}$$



CuI



сірка



куркума



карі

Окисно-відновні властивості

- $\text{Cu}(+1)$: схильність до диспропорціонування:
 - $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$
 - $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 10^6$ – рівновага зміщена в бік Cu^{2+}
- $\text{Cu}(+2)$ виявляє слабкі окисні властивості:

$$\text{RCHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{RCOOH} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} - \text{«мідне дзеркало»}$$
- $\text{Cu}(+3)$ одержують жорстким окисненням $\text{Cu}(+2)$
 - $2\text{K}_2\text{O} + 4\text{CuO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 4\text{KCuO}_2$
 - $6\text{KCl} + 2\text{CuCl}_2 + 6\text{F}_2 \xrightarrow{t} 2\text{K}_3[\text{CuF}_6] + 5\text{Cl}_2$
 - сполуки $\text{Cu}(+3)$ нестійкі



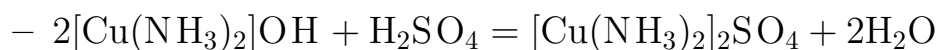
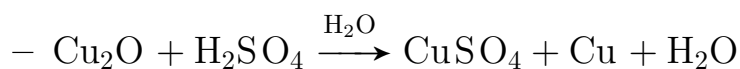
Мідне дзеркало



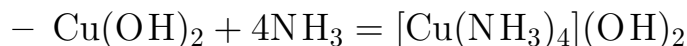
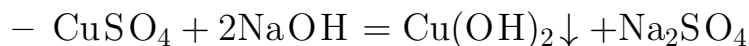
KCuO_2

Комплексні сполуки Cu

- Комплексоутворення стабілізує Cu(+1)

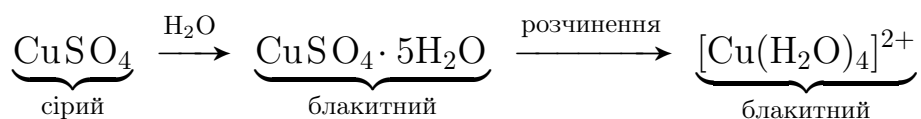


- Амоніачний комплекс стійкий і для Cu(+2)



- Комплекси Cu(+1) безбарвні, а Cu(+2) – забарвлені

- Аквакомплекс купруму $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ має блакитний колір

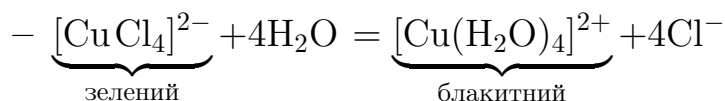
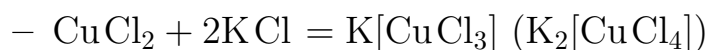


Аніонні комплекси Cu

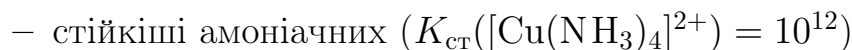
- Комплекс $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ існує у сильно лужних розчинах:



- Хлоридні комплекси також нестійкі у розчині



- Ціанідні комплекси мають КЧ 4 ($K_{\text{ст}}([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = 10^{27}$, $K_{\text{ст}}([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}) = 10^{30}$)



- Стійким є тіосульфатний комплекс



4 Сполуки аргентуму

Сполуки Ag: кислотно-основні властивості

- У Ag стійкий єдиний ступінь окиснення – +1
- Одержання оксиду

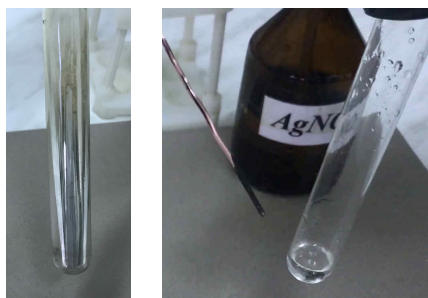


- Гідроксид Ag^+
 - нестійкий, розкладається у момент одержання ($2\text{AgOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)
 - сильна основа, тому солі не гідролізовані
- Оксид та гідроксид мають основний характер
 - $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - розчинні солі: AgNO_3 , AgF , AgAc і AgClO_4
- Найважливіші некомплексні сполуки
 - AgNO_3 – ляпіс, пекельний камінь (у суміші з KNO_3)
 - Ag_2S дуже мало розчинний ($K_S = 10^{-50}$)
 - * $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HNO}_3$
 - * $3\text{Ag}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 = 6\text{AgNO}_3 + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

Окисно-відновні властивості

- $\text{Ag}(+1)$ доволі сильний окисник
 - $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag} \downarrow + \text{HCOONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ – реакція срібного дзеркала
 - «молекулярне» срібло:
 $2\text{Ag}_{(\text{розчин})}^+ + \text{Zn} = 2\text{Ag}_{(\text{золь})} + \text{Zn}^{2+}$
 - використовують для знезараження води
- $\text{Ag}(+2)$ одержують дією сильних окисників
 - $\text{Ag}_{(\text{золь})} + \text{F}_2 = \text{AgF}_2$
 - $\text{Ag}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KOH} = 2\text{AgO} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

– використання AgO – срібно-цинковий акумулятор



Комплексні сполуки Ag

- Якісна реакція: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$



AgCl

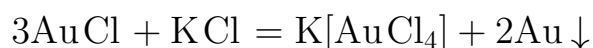
AgBr

AgI

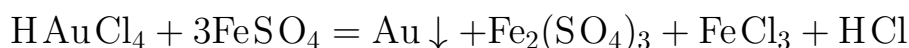
- AgГ нерозчинні у воді (крім AgF)
- AgCl (і Ag₂O) розчиняється у присутності NH₃
 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- AgI (і AgBr) переводять у розчин інакше
 $\text{AgI} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

5 Сполуки аурому

- У Au стійкий лише ступінь окиснення +3
- Найважливіші сполуки аурому – H[AuCl₄] і AuCl₃
 - $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{200\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{AuCl}_3$
- Крім «царської горілки» Au можна розчинити у концентрованій H₂SeO₄
 $2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{t} \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Сполуки Au(+1) нечисленні, схильні до диспропорціонування



- Стійкість Au(+1) підвищується у комплексах:
AuCN нестійкий, а $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ – стійкий
- У розчині солі Au(+3) сильно гідролізовані
 - $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]$
 - $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3] + 3\text{NaOH} = \text{Au}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ – осадження гідроксиду
- Гідроксид і оксид Au(+3) нестійкі
 - $2\text{Au}(\text{OH})_3 \xrightarrow{140\text{ }^\circ\text{C}} \text{Au}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{Au}_2\text{O}_3 \xrightarrow{160\text{ }^\circ\text{C}} 4\text{Au} + 3\text{O}_2$
- Для Au(+3) характерні аніонні комплекси, тобто кислотна функція $\text{Au}(\text{OH})_3$ домінує:
 - $2\text{Au}(\text{OH})_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2$
 - $\text{Au}(\text{OH})_3 + 4\text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4] + 3\text{H}_2\text{O}$ (не $\text{AuCl}_3!$)
- Au(+3) – більш сильний окисник, ніж Ag(+1)



Реакції d^9 -елементів

