

11 група (Cu, Ag, Au)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра неорганічної хімії

Електронна будова атомів

- 11 група — група міді Cu, Ag, Au $(n-1)d^{10}ns^1$
- Cu, Ag, Au, кожний у своєму періоді, є передостаннім d -елементом. Атоми елементів групи Cu як і лужні метали мають по 1 зовнішньому електрону. Однак вони мають мало спільного з лужними металами, за виключенням лише формального стану окиснення (+1).
- У атомів елементів групи Cu в $(n-1)d$ -стані повинно знаходитися по 9 електронів. Проте внаслідок стабільності d^{10} конфігурації енергетично більш вигідним є перехід $ns^1 \rightarrow (n-1)d^1$ стан.
- Тому елементи групи Cu за електронною будовою нагадують елементи групи Zn. Вони мають на передзовнішньому електронному шарі 18 електронів.

Електронна будова атомів

- Як ми уже говорили, заповнений d – підрівень передостаннього електронного шару в порівнянні з s^2p^6 – оболонкою мало екранує зовнішній s – електрон від ядра.

Останнє і обумовлює аномальну зміну $R_{\text{атомів}}$. В результаті цього у елементів групи Cu I_1 вищий ніж у s – елементів I групи.

ns – електрон зовнішнього шару легко проникає під екран $(n-1)d^{10}$ – електронів, що сприяє більш міцному утриманню s – електрона і відповідає більш високим значенням I_1 .

- Незважаючи на схожість електронної будови та близькі значення потенціалів іонізації між Cu, Ag і Au можна знайти порівняно мало спільного, а різниця між багатьма властивостями до цього часу не має простого пояснення.

Електронна будова атомів

- Зменшення I_1 при переході від Cu до Ag обумовлено більшим значенням головного квантового числа, подальше ж збільшення I_1 у золота обумовлене проникненням $6s^1$ –електрона не лише під екран $5d^{10}$ – але і під екран $4f^{14}$ –електронів.

	Cu	Ag	Au
$r_{\text{ат}}, \text{Å}$	1.28	1.44	1.44
$I_1, \text{ев}$	7.72	7.57	9.22
$I_2, \text{ев}$	20.29	22.0	20.1
$I_3, \text{ев}$	58.9	52	43.5
споріднен. до \bar{e}	2.4	2.5	2.1
ізотопи	2	2	1
в земній корі % мол.	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Електронна будова атомів

- Величина I_2 (удалення $1d^{10}$ електрона) близька у всіх 3-х елементів і менша, чим у лужних металів.
- У зв'язку з тим, що енергії $(n-1)d-$ і $ns-$ електронів атомів групи Cu дуже близькі, для них крім ступеню окиснення (+1) відомі ще ступені окиснення (+2) та (+3), (+5) та (+7).

Це обумовлено вище перерахованими особливостями будови атомів групи Cu. Для Cu найбільш характерний ступінь окиснення (+2), для Au — (+3), а для Ag — (+1).

- Особлива стабільність ступеню окиснення Ag(+1) пояснюється великою стабільністю конфігурації $4d^{10}$, т. як ця конфігурація утворюється уже у Pd.

Електронна будова атомів

- Для елементів групи Си характерна схильність до утворення ковалентного зв'язку, вона проявляється сильніше, ніж у лужних металів.
- Особливість електронної структури атомів групи Си обумовлює відносно більшу стійкість двохатомних молекул Cu_2 , Ag_2 , Au_2 в порівнянні з молекулами K_2 , Rb_2 , Cs_2 (174.3, 157.5, 210; ~ 40 кдж/моль).
- Міцність молекул елементів групи Си пояснюється утворенням додаткових π - зв'язків за донорно-акцепторним механізмом (np - орбіталей та $(n-1)d$ - електронних пар).
- Для елементів групи Си характерним є утворення як катіонних, так і аніонних комплексів. Очевидно, що по мірі підвищення ступеню окиснення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає.

Електронна будова атомів

■ Ступені окиснення, КЧ, просторова конфігурація молекул:

(+1) d^{10}	КЧ = 2	лінійна конфігурація	Cu_2O , Ag_2O , AgCN , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, AgCNS , AuI , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
	КЧ = 3	плоский трикутник	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
	КЧ = 4	тетраедрична	CuHal , $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$
	КЧ = 6	октаедрична	$\text{AgHal}(\text{NaCl})$
(+2) d^9	КЧ = 4	плоский квадрат	CuO , CuCl_2
	КЧ = 6	скривлена октаедрична	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
(+3) d^8	КЧ = 4	плоский квадрат	AuHal_3 , AuHal_4^- , CsCuCl_4 , KCuO_2
(+5)			
(+7)			

Розповсюдженість у природі

- Розповсюдженість Cu, Ag, Au у природі: В природі зустрічаються як у вигляді сполук, так і у вільному стані (особливо Au).
- Серед природних сполук найбільше значення мають мінерали: мідний колчедан (халькопірит) — CuFeS_2 , мідний блиск — Cu_2S , куприт — Cu_2O , малахіт — $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, азурит — $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$, аргентит — Ag_2S , піраргірит — Ag_3SbS_3 , рогове срібло — AgCl , калаверит — Au_2Te .
- Ag входить до складу поліметалічних руд (Pb, Zn, Cd і др. сульфіди).
- Cu — в живих організмах (кістки, зуби — 0.001%). Дуже малі кількості знайдені і в рослинах. Мікродобрива.

Фізичні властивості простих речовин

- Властивості простих речовин: метали (червоного, білого, жовтого кольору), мають ГЦКГ.
- Оскільки у елементів групи Сu в утворенні зв'язків приймають участь $(n - 1)d$ – та ns – електрони, $\Delta H_{\text{субл.}}$ та $T_{\text{пл.}}$ вищі, ніж у лужних металів.
- Це дуже важкі метали, пластичні, електро– та теплопровідні, діамагнітні, м'ягкі, корозійно стійкі матеріали, легко куються, важкоплавкі.

Фізичні властивості простих речовин

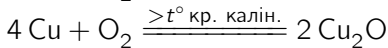
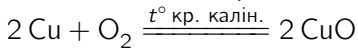
	Cu	Ag	Au
$d, \text{г/см}^3$	9.0	10.5	19.3
твердість	3.0	2.7	2.5
Ел. Пр.	57	59	40
Теплопр.	46	49	35
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1083	961	1063
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2600	2210	2970
$\Delta H_{\text{возг.}}, \text{кДж/моль}$	339.6	283.6	366.6
$E_{\text{E}^+/\text{E}}^0, \text{вольт}$	+0.52	+0.80	+1.68

Хімічні властивості простих речовин

- Хімічні властивості Cu, Ag, Au. Cu, Ag, Au — благородні метали, вони є малохімічно активними, по групі зверху вниз хімічна активність падає. Про це, зокрема, свідчать значення енергії Гібса утворення їх бінарних сполук.
- Краще за все вони реагують з галогенами (Cu — за звичайних умов, Ag і Au при нагріванні):

	CuCl	AgCl	AuCl	CuCl ₂	AuCl ₃
$-\Delta G_f^0$, кдж/моль	120	110	18	171	64

- З киснем безпосередньо взаємодіє лише мідь:



Хімічні властивості простих речовин

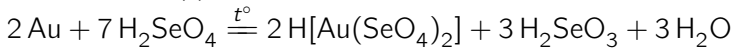
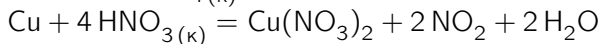
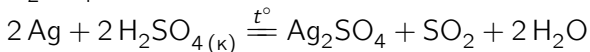
- З сіркою безпосередньо взаємодіє Ag та Cu.

	Cu ₂ O	Ag ₂ O	CuO	Au ₂ O ₃	Cu ₂ S	Ag ₂ S
$\Delta G_f^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-145	-11.1	-128.0	+78.7	-89.0	-40.2

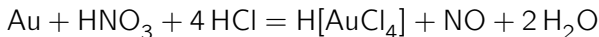
- Cu₂O₃, Ag₂O, AgO, Ag₂O₃, Au₂O, AuO і Au₂O₃ — можна одержати лише непрямим шляхом.
- Внаслідок окиснення Cu на повітрі покривається щільною зеленою плівкою основного карбонату Cu₂(OH)₂CO₃.
- При присутності в повітрі H₂S срібло покривається чорним налітом Ag₂S.
- Cu, Ag, Au не реагують з воднем: E + H₂ ≠.

Хімічні властивості простих речовин

- Про зменшення хімічної активності в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ свідчать також значення E^0 . В ряду напруг Cu , Ag , Au розміщені після гідрогену. У зв'язку з цим вони можуть окиснюватися тільки кислотами-окисниками. Cu та Ag HNO_3
 H_2SO_4



- Кращим розчинником для Au є насичений Cl_2 розчин HCl та царська горілка:



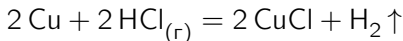
В обох випадках розчинення відбувається за рахунок окиснення атомарним хлором золота та утворення аніонного комплексу $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Хімічні властивості простих речовин

- З лугами у відсутності окисників Cu, Ag та Au не взаємодіють.
- Cu та її аналоги розчиняються в розчинах основних ціанідів у присутності O₂ або H₂O₂, наприклад:
$$4 \text{Au} + \text{O}_2 + 8 \text{CN}^- + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Au}(\text{CN})_2^- + 4 \text{OH}^-$$
$$2 \text{Au} + \text{H}_2\text{O}_2 + 4 \text{NaCN} = 2 \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2 \text{NaOH}$$
- Крім того, Cu розчиняється у присутності O₂ в NH₃ (водний розчин)
$$4 \text{Cu} + \text{O}_2 + 8 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 4 \text{OH}^-$$

Хімічні властивості простих речовин

- При високих температурах Cu і Ag реагують з газоподібним HCl

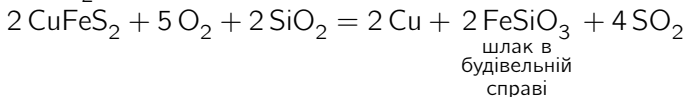


- Метали підгрупи Cu утворюють один з одним і з іншими металами сплави.

Найбільш відомі: бронза (90% Cu, 10% Sn), томпак (90% Cu, 10% Zn), мельхіор (68% Cu, 30% Ni, 1% Mn, 1% Fe), нейзільбер (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni), латунь (60% Cu, 40% Zn).

Одержання Cu, Ag, Au

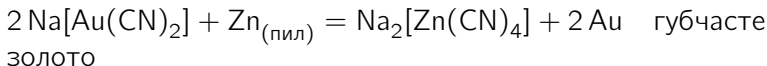
- Одержання Cu, Ag, Au: Для одержання Cu застосовують піро– і рідше гідрометалургійні методи.
- Спочатку концентрат мідної сульфідної руди обпалюють в печах (FeCuS_2). При цьому частина сульфїду окиснюється до Cu_2S :



- $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} = 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$ використовують для добування H_2SO_4
- Чорнову мідь ($\omega = 95 - 98\%$) піддають електролітичному очищенню (рафінування). Із шламу добувають Au, Ag, Se, Te. В розчині Fe, Ni і інші Me.

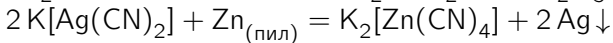
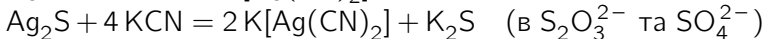
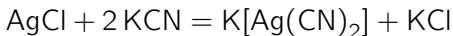
Одержання Cu, Ag, Au

- Гідрометалургійні методи одержання Cu засновані на селективному розчиненні мідних мінералів, зазвичай в розбавленій H_2SO_4 або NH_3 . Із одержаних розчинів Cu витиснюють Fe або відновлюють електролізом.
- Для відділення самородного золота від пустої породи використовують промивку водою, розчиняють Au в рідкій Hg з послідуною розгонкою амальгами.
- Кращим методом є ціанідний. Він заснований на розчиненні Au в розчині NaCN за рахунок окиснення O_2 повітря і переводу в аніонний комплекс $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ з послідуючим витисненням цинком золота:



Одержання Cu, Ag, Au

- Ag — здебільшого одержують пірометалургійним методом руд, в яких срібла небагато. Очистку проводять електролітичним способом.



Застосування Cu, Ag, Au

- Застосування Cu, Ag, Au: в електротехніці (висока ЕПр), Ag та Au в ювелірній справі, Au для виготовлення точних приладів (гальванометри дзеркальні), валюта у міжнародній торгівлі.
- Сплави Cu мають велике значення, Cu — каталізатор.
- Ag, Au — предмети домашнього вжитку, прикраси, хірургічні інструменти, посуд, прилади, нанесення покриттів, в лабораторній практиці, медицині, проба золотих виробів 583 — 1000 гр, 750, 900, 958, в зубопротезній техніці (коронки, протези, в лабораторній техніці).

Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

- Сполуки Cu, Ag, Au (+1): (+1) — d^{10} .
- Іони E^+ можуть бути не лише σ - акцепторами, але і π - донорами електронних пар.
При цьому в ряду $Cu^+ - Ag^+ - Au^+$ рухомість d - електронних пар зростає, що відповідає посиленню в цьому ряду здатності до π - дативної взаємодії.
- Ступінь окиснення (+1) найбільш характерний для Ag. У Cu і особливо у Au цей ступінь окиснення проявляється рідше.

У водних розчинах він стабілізується у присутності лігандів π - акцепторного типу. Наприклад, у розчинах рівноваги $2 Cu_{(p)}^+ \rightleftharpoons Cu_{(ТВ)}^0 + Cu_{(p)}^{2+}$, $3 Au_{(p)}^+ \rightleftharpoons 2 Au_{(ТВ)}^0 + Au^{3+}$ зміщуються у бік утворення похідних E(+1) в присутності, наприклад, CN^- та I^- .

Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

- Для Cu(+1) та її аналогів найбільш характерні КЧ = 2,4, а для Ag(+1) ще і КЧ = 6. $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, AgHal.

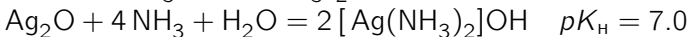
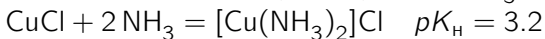
- Бінарні сполуки E(+1) — тверді кристалічні солеподібні речовини, у більшості випадків нерозчинні у H_2O .

Похідні Ag(I) утворюються при безпосередній взаємодії простих речовин, а Cu(I) та Au(I) при відновленні відповідних сполук Cu(II) та Au(III).

- Серед солей кисневмісних кислот і катіонів E^+ відносно більш стійкі похідні Ag^+ (розчинні у воді — AgNO_3 , AgClO_4 , AgClO_3 , важко розчинні у H_2O — Ag_2SO_4 , Ag_2CO_3 і інші.

Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

- Для E(I) аквокомплекси малостійкі, а кристалогідрати не характерні.
- Проте, для Cu^+ і Ag^+ стабільними є амінокомплекси типу $[\text{E}(\text{NH}_3)_2]^+$. Тому більшість сполук Cu(I) та Ag(I) доволі легко розчиняються у присутності NH_3 :



Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

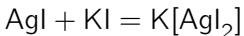
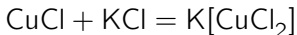
Гідроксиди і оксиди

- Гідроксиди типу $[E(NH_3)_2]OH$ значно стійкіші, чим EOH , а за силою наближуються до лугів. Це пояснюється зменшенням поляризуючої дії катіона E^+ на іони OH^- за рахунок екранування молекулами NH_3 заряду E^+ .
- Гідроксиди EOH нестійкі. При намаганні одержати їх за обмінними реакціями виділяються нерозчинні оксиди Cu_2O (червоний), Ag_2O (темно коричньовий).
$$2AgNO_3 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Ag_2O + H_2O$$
- Бінарні сполуки $E(I)$ амфотерні і проявляють кислотний характер при взаємодії з відповідними основними сполуками. При цьому утворюються купрати (I), аргентати (I), аурати (I). Наприклад,
$$E_2O + 2NaOH + H_2O = 2Na[E(OH)_2]$$

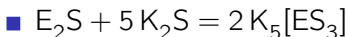
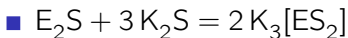
Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

Галогеніди, сульфіді

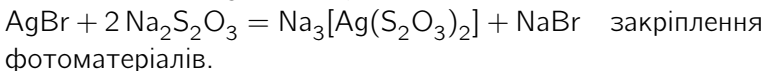
- Нерозчинні у воді EHal досить легко розчиняються у міцних розчинах галогеноводневих кислот, або основних галогенідів.



- $\text{ECN} + \text{HCN} = \text{H}[\text{E}(\text{CN})_2]$



- Серед реакцій подібного типу велике значення має розчинення галогенідів Ag(I) у розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Нерозкладений під дією світла AgBr зв'язується в міцний комплекс



Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

- Серед комплексів E(I) найбільш стійкими є ціанідні:

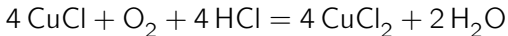
	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	CuCl_2^-	CuBr_2^-	CuI_2^-
$K_{\text{стійк.}}$	10^{16}	$1.25 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^{40}$	$3.4 \cdot 10^7$	$6.3 \cdot 10^9$	$7.1 \cdot 10^{10}$

- Підвищення стабільності комплексів можна пояснити по-

силенням π - дативної взаємодії $\ddot{\text{E}} \text{---} \overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N}$.

Аналогічним чином, можна пояснити підвищення стабільності галогенокомплексів Cu(I) та зниження розчинності галогенідів у ряду $\text{EF} \text{---} \text{ECl} \text{---} \text{EBr} \text{---} \text{EI}$.

- Більшість сполук Cu(I) та Au(I) легко окиснюється навіть молекулярним киснем повітря, перетворюючись при цьому в стійкі сполуки Cu(II) та Au(III):



Сполуки Cu, Ag, Au (+1)

- Для сполук Cu^+ та Au^+ характерні реакції диспропорціонування:
$$2 \text{CuCl} = \text{Cu}^0 + \text{CuCl}_2$$
$$3 \text{AuCl} + \text{KCl} = \text{K}[\text{AuCl}_4] + 2 \text{Au}^0$$
- Значна частина сполук E(I) при незначному нагріванні та при дії світла легко розкладається. Тому для зберігання таких сполук використовують склянки із темного скла. Світлочутливість AgI використовується для виготовлення світлочутливих емульсій.
- Серед сполук E(I) важливе значення мають: AgNO_3 — як хімічний реактив, Cu_2O — для забарвлення скла, емалей, в напівпровідниковій техніці, $\text{AgCl}(\text{Br})$ — в фотографії.

Сполуки Cu, Ag, Au (+2)

Кристалогідратні та катіонні комплекси

- Сполуки Cu, Ag, Au (+2): (+2) характерний лише для міді, максимальне КЧ = 6, що відповідає октаедричній будові. Електронна конфігурація d^9 .
- Частіше за все зустрічаються комплексні сполуки з КЧ = 4.
- Для міді в цьому ступені окиснення характерні як катіонні так і аніонні комплекси. Серед катіонних — голубі аквокомплекси $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Вони утворюються при взаємодії CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ з кислотами та при розчиненні солей міді(II) у воді.
- При кристалізації солей міді із водних розчинів (підкислених) утворюються кристалогідрати зі змінною кількістю води $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

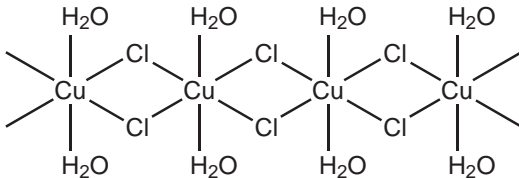
Сполуки Cu, Ag, Au (+2)

Кристалогідратні та катіонні комплекси

- В $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ біля Cu^{2+} координовано 4 H_2O в площині та дві SO_4^{2-} — групи уздовж осі перпендикулярної до цієї площини.

П'ята молекула H_2O виконує роль містка, що об'єднує Н— зв'язками молекули H_2O в площині та SO_4^{2-} — групу.

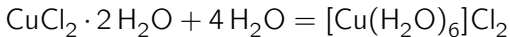
- Зустрічаються також кристалогідрати Cu^{2+} , які мають зелене та темно-коричневе забарвлення. В цих випадках роль лігандів, крім молекул води, виконують ще і аніони.
- Так у випадку зеленого $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ атоми міді оточені двома молекулами H_2O та чотирма іонами Cl^-



Сполуки Cu, Ag, Au (+2)

Кристалогідратні та катіонні комплекси

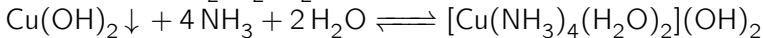
- При добавлянні води $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ змінює забарвлення на голубе:



- Гідроліз солей Cu(II) нерідко супроводиться утворенням малорозчинних у воді основних солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$.

- Ці сполуки можна розглядати як похідні олових катіонних комплексів, які є полімерними речовинами. Більшість із них зустрічається в природі у вигляді мінералів.

- Серед інших катіонних комплексів відомі: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, хелатний $[\text{Cu en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

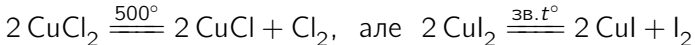


Сполуки Cu, Ag, Au (+2)

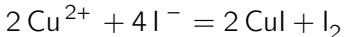
Кристалогідратні та катіонні комплекси

- Заміна H₂O на молекули NH₃ а останнього на молекули en приводить до появи більш інтенсивного забарвлення.

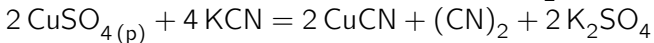
- Взагалі сполуки Cu(II) стійкіші сполук Cu(I):



- Отже, при намаганні одержати CuI₂ за обмінною реакцією протікає окисно-відновна реакція:



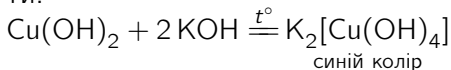
- Аналогічним чином нестійкими є Cu(CN)₂ та Cu(CNS)₂:



Сполуки Cu, Ag, Au (+2)

Купрати (+2)

- Для Cu^{2+} характерні аніонні комплексні сполуки — купрати:



- Деякі із купратів виділені у вільному стані. У водних розчинах гідрокскупрати розкладаються, що свідчить про слабкість кислотних властивостей.
- При надлишку основних галогенідів утворюються галогенкупрати (II) $\text{M}[\text{CuHal}_3]$, $\text{M}_2[\text{CuHal}_4]$.
- На відміну від $\text{Cu}(\text{CN})_2$ в розчинах стійкі і добре розчинні $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$. Одержано: $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$.

Сполуки Cu, Ag, Au (+2)

- $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$, $2\text{AgO} \xrightarrow{108^\circ} 2\text{Ag} + \text{O}_2$
чор. колір
- Сполуки Au(II): AuO, AuCl₂. Відносно стійкі AgF₂, AgF₃⁻, AgF₄²⁻.
- Технічно та практично важливий CuSO₄ · 5 H₂O, застосовують для добування Cu, для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин, для одержання мінеральних фарб.

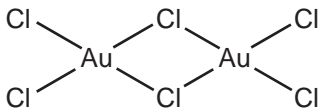
Сполуки Cu, Ag, Au (+3)

Галогеніди, оксиди, гідроксиди

- Сполуки елементів групи Cu (+3): Найбільш характерний ступінь окиснення (+3) для Au $d^8 5d6s6p^2$, dsp^2 – гібридизація, плоский квадрат.
- Серед бінарних сполук Au(III):

	Au ₂ O ₃	AuF ₃	AuCl ₃	AuBr ₃	Au ₂ S ₃	Au(OH) ₃
$\Delta G_f^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	+78.7	-297.1	-48.5	-18.3	–	-29.0

- У воді розчиняються AuCl₃ та AuBr₃, які складаються із плоских дімерних молекул:



- $2 \text{Au}_{(\text{пор})} + 3 \text{Cl}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} 2 \text{AuCl}_3$

Сполуки Cu, Ag, Au (+3)

Гідроксо- та оксоаурати (+3)

- Галогеніди, оксид, гідроксид золота (III) — амфотерні сполуки з перевагою кислотних властивостей: $\text{Au}(\text{OH})_3$ легко розчиняється в лугах, утворюючи гідроксоаурати (III)
- $\text{NaOH} + \text{Au}(\text{OH})_3 = \text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$
- $\text{Au}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^-$
- $\text{H}_3\text{AuO}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{AuO}_3^{3-}$
- $\text{H}_3\text{AuO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HAuO}_2$
ортогідроксид метагідроксид
- $\text{HAuO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AuO}_2^-$
- $\text{AuOOH} \rightleftharpoons \text{AuO}^+ + \text{OH}^-$
 HAuO_2

Сполуки Cu, Ag, Au (+3)

Гідроксо- та оксоаурати (+3)

- HAuO_2 — метазолота або золота кислота. Її солі $\text{KAuO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — аурати. HAuO_2 — сильний окисник.
- Навіть розчинення $\text{Au}(\text{OH})_3$ в кислотах відбувається за рахунок утворення аніонних комплексних сполук:
$$\text{Au}(\text{OH})_3 + 4\text{HNO}_3 = \text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] + 3\text{H}_2\text{O}$$

черв.-бурий колір
- У вільному стані виділені $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ та $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$.
- При дії солей лужних металів утворюються нітрато— $\text{M}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$, сульфато— $\text{M}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$, ціано— $\text{M}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, сульфідо— $\text{M}[\text{AuS}_2]$ і інші аурати.

Сполуки Cu, Ag, Au (+3)

Галогеноаурати

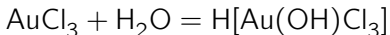
- Галогеноаурати: кислотний характер галогенідів Au(III) проявляється у їх виключній схильності утворювати галогеноаурати (III) MAuHal_4 $K_{\text{стійк.}}(\text{AuCl}_4) = 2 \cdot 10^{23}$.
- Більшість галогеноауратів розчинна у воді та органічних розчинниках.
- $\text{AuCl}_3 + \text{HCl} = \text{H}[\text{AuCl}_4]$ золотохлороводнева кислота лимонно-жовтого кольору
- $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — золота сіль. Якісна реакція на Cs^+ :
$$\text{Cs}^+ + \text{AuCl}_4^- = \text{Cs}[\text{AuCl}_4] \downarrow$$

жовтий колір

Сполуки Cu, Ag, Au (+3)

Галогеноаурати

- Особлива схильність Au^{3+} до утворення аніонних комплексів проявляється і при гідролізі його тригалідів



$\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{AuOCl}_2]$ — трихлороксозолота кислота, акво кислота



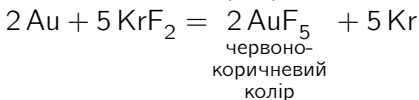
- Це вказує на велику стійкість іона $[\text{AuOCl}_2]^{2-}$.

Сполуки Cu, Ag, Au (+3)

- Для Cu(III) та Ag(III) відомі фторопохідні: синій $K_3[CuF_6]$ та жовтий $K[AgF_4]$, а також E_2O_3 і EF_3 .
- При окисненні у лужному середовищі $Cu(OH)_2$ утворюються гідроксо- і оксокупрати (III) типу $KCuO_2$ або $K[Cu(OH)_4]$
 $2 Cu(OH)_2 + NaClO + 2 NaOH = 2 NaCuO_2 + NaCl + 3 H_2O$
- $K_7[Cu(IO_6)_2]$, $Na_9[Cu(TeO_6)_2]$
- Окиснювально-відновні властивості сполук елементів групи Cu: Прості речовини за виключенням Cu погано окиснюються слабкими окисниками. Серед однозарядних солей найлегше окиснюються сполуки Cu^+ .

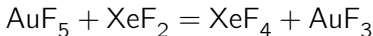
Сполуки Au (+5, +7)

- Сполуки золота (+5)



- AuF_5 — кислотний фторид: $\text{NaF} + \text{AuF}_5 = \text{Na}[\text{AuF}_6]$

- Сполуки Au(V) — сильні окисники:



- $\text{XeF}[\text{AuF}_6]$, $\text{XeF}_5[\text{AuF}_6]$

- AuF_5 має лінійну структуру $-\text{AuF}_4-\text{F}-\text{AuF}_4-\text{F}$, в якій октаедри AuF_4 об'єднуються один з одним через атом F, подібно до SbF_5 .

- Сполуки Au(+7): AuF_7 — дуже нестійкий.

