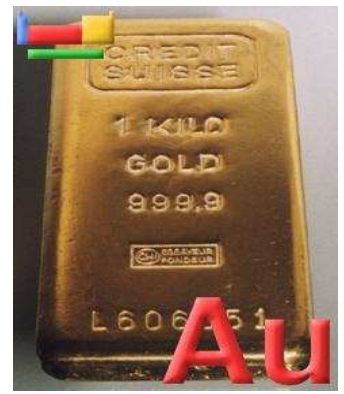




Cobre



Plata



Oro

Descubrimiento:

5.000 años A.C

3.000 años A.C

3.400 años A.C

3.000 años A.C. (Edad del bronce)

Abundancia:

68 ppm

0.08 ppm

0.004 ppm

Materias Primas (Nativos)

Calcopirita



Argentita Ag_2S

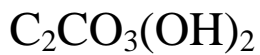


Agua del mar

10^{-3} ppm

Calcocita Cu_2S

Malaquita



América del

Norte y del Sur



África del Sur

Muy distribuido

Utilización

Cables eléctricos

Aleaciones para monedas

Bronce(7-10% Sn)

Latón (Cu-Zn)

Fotografía

Joyería

Espejos

Baterías

Ag-Zn, Ag-Cd

Joyería

Contactos

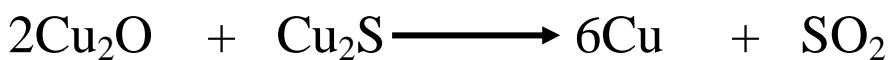
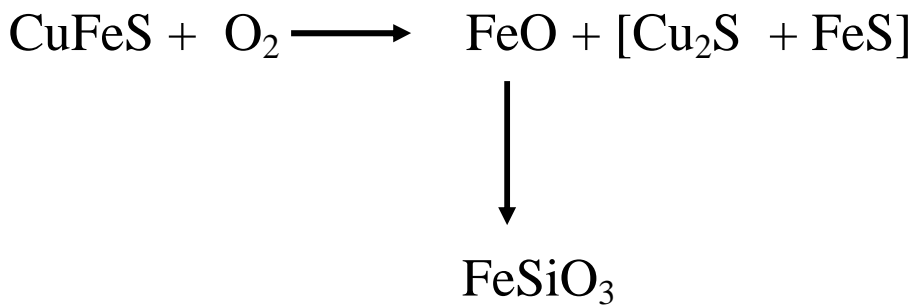
eléctricos

Obtención

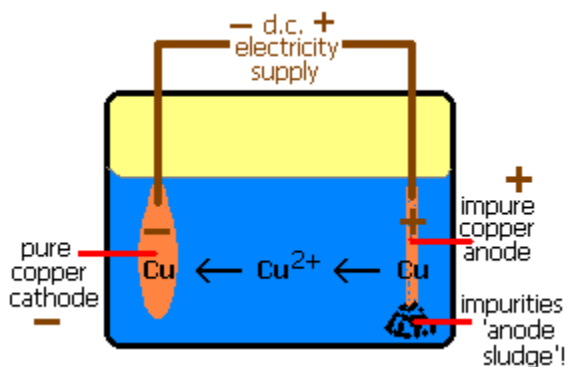
Cobre



La explotación de sulfuros conlleva problemas de medio ambiente al tener que concentrar el mineral de 0.5% hasta 15-20% lo que implica el desecho de muchas toneladas de mineral



Purificado por electrolisis



Plata

Subproducto de la obtención de Cobre, Plomo, Cinc

Oro

- En la arena de los rios δ 2.5 g/cc frente a 19.3 g/cc densidad del oro.
- Incrustado en las rocas(25 ppm)
 - Por amalgamación
 - Método de los cianuros

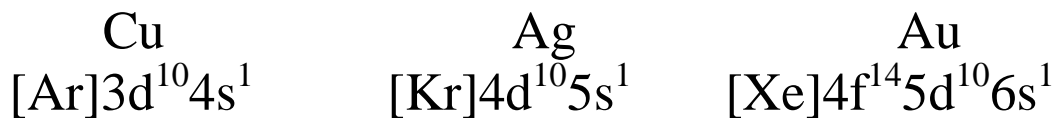


posterior reducción con Zn (por ejemplo)



Propiedades generales

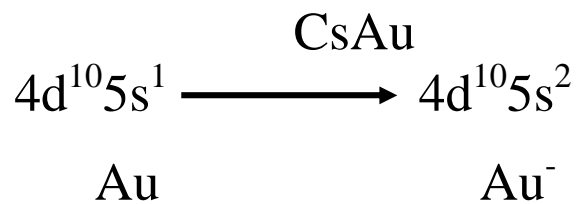
- Configuración electrónica



- No se asemejan a los metales alcalinos. Poseen orbitales d menos apantallantes que los orbitales p
- Son metales nobles en lugar de ser reductores



Algunas combinaciones sugieren carácter pseudohalógeno



Electroafinidad(Kj/mol)

AE	Cu	Ag	Au
	87	97	193
	H	O	I
	87	143	296

Electronegatividad

X(Au)= 2.4
▪ X(S) 2.5
▪ X(Se)= 2.4
▪ X(I) = 2.5

- Cobre, plata y oro forman una gran variedad de aleaciones que a pesar de su estequiometría “inusual” pueden ser clasificados según las reglas de **Hume-Rothery** basada en la concentración de electrones.

Por ejemplo para una aleación Cu/Zn

α disolución de Zn en Cu

$$\beta \quad \text{CuZn} \quad \{(1)+(2)\}/2 = 3/2 = 21/14$$

$$\gamma \quad \text{Cu}_5\text{Zn}_8 \quad \{(5 \times 1) + (8 \times 2)\}/13 = 21/13$$

$$\varepsilon \quad \text{CuZn}_3 \quad \{(1)+(3 \times 2)\}/4 = 7/4 = 21/12$$

- La reactividad decrece al bajar en el grupo y el Oro es casi inerte.
- Con aire seco no reaccionan pero calentados al rojo : $\text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$
- Cu reacciona con halógenos y con azufre
- Ag reacciona con Azufre y con sus derivados(Oscurece la plata)
- Bajo determinadas circunstancias el Cobre se recubre de una capa verde(sulfato básico) muy espectacular(Muchas estatuas de cobre se reconocen por este color verde).
- Cobre y plata reaccionan con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$ y caliente.
- Cobre y plata reaccionan con $\text{HNO}_3(\text{d})$
- El Oro solo se disuelve en “agua regia” $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1

Los tres metales se pueden oxidar con aire en determinadas circunstancias:

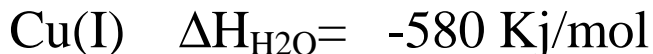
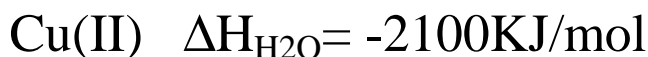


pero se oxidan mejor utilizando H_2O_2

Estabilidad de los distintos estados de oxidación.

- Solo se conoce Cu(IV) y Au(V) como fluorocomplejos.
- Lo normal son combinaciones en E.O inferiores al III
- El E.O no requiere ligandos aceptores π
- Se pueden clasificar como cationes “duros” en determinadas circunstancias
- En disoluciones acuosas los E.O. mas estables son Cu(II), Ag(I) y Au(III)

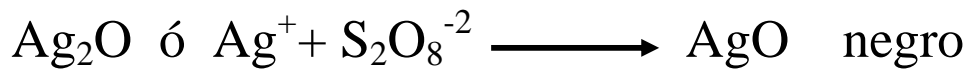
✚ Cu(II) es mas pequeño que Cu(I) y por tanto la energía de hidratación es mucho mas grande:



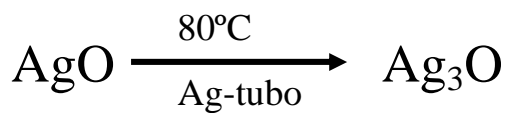
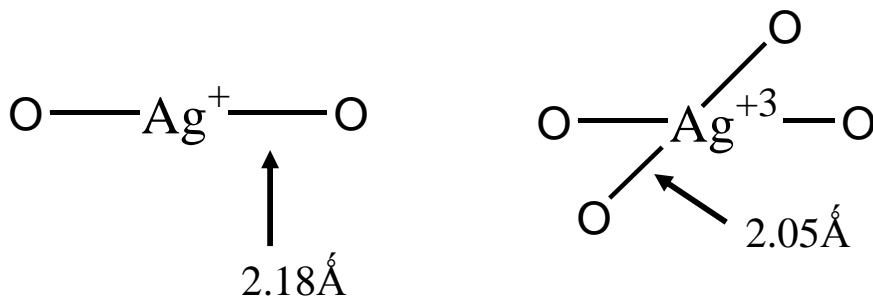
✚ La Plata tiene el tamaño mas grande y la $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ no influye demasiado en su estabilidad; además la suma P.I(1+2) es mucho mas grande.

✚ El Oro está al final de la serie de transición y la contracción de los lantánidos es menos acusada de ahí que el radio atómico del Oro sea mayor que el de la plata

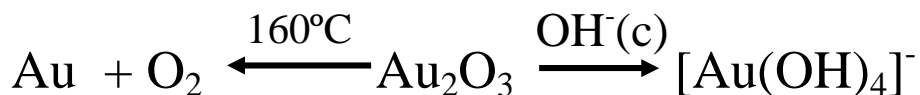
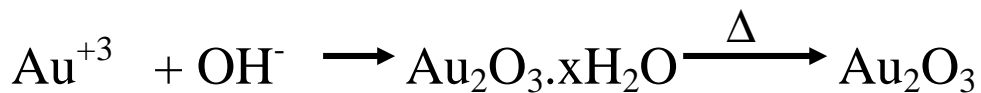
- Los electrones son mas difícilmente eliminados
- Gran estabilidad de d^8 en geometría plano cuadrada
- El IC para el EO(I) es dos y raramente excede de 6



Esta combinación de “Ag(II)” resulta ser diamagnética y los estudios de difracción de rayos X revelan que se trata de una combinación de $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$

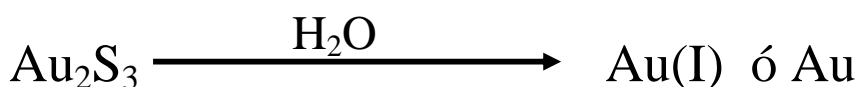
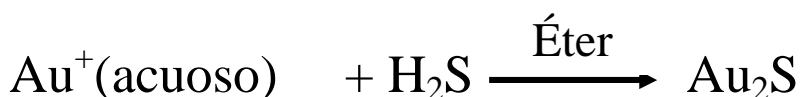


- Presenta conductividad metálica.
- Estructura hexagonal compacta con $2/3$ de los huecos ocupados por Ag



Sulfuros

Generalmente negros

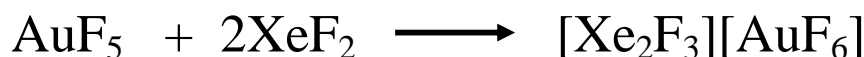
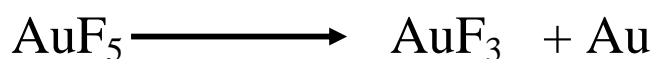
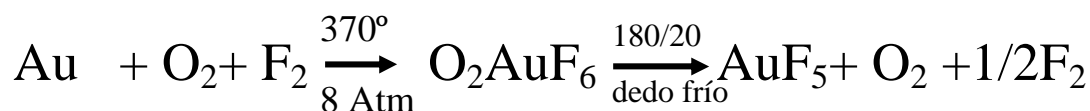


Seleniuros y telururos son metálicos

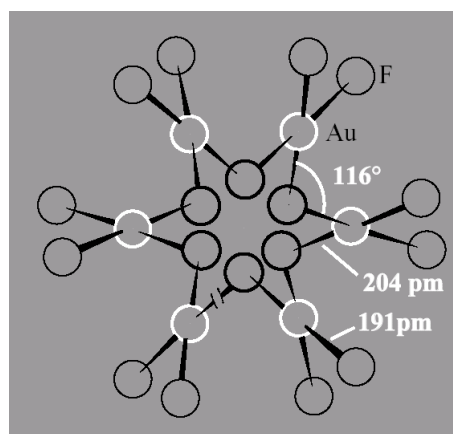
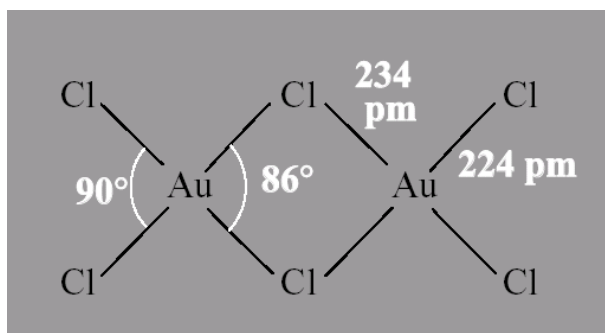
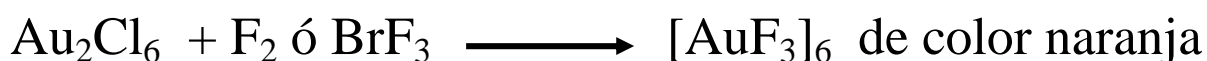


Haluros

E.O	Fluoruros	Cloruros	Bromuros	Ioduros
+5	AuF ₅			
+3	AuF ₃	AuCl ₃	AuBr ₃	
+2	CuF ₂ AgF ₂	CuCl ₂	CuBr ₂	
+1		AuCl		AuI
	AgF	AgCl CuCl	AgBr CuBr	AgI CuI

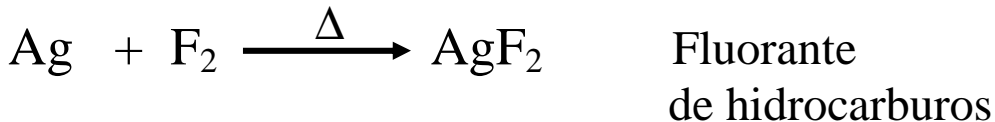


- Se conocen todos los trihaluros de Au excepto el de Iodo

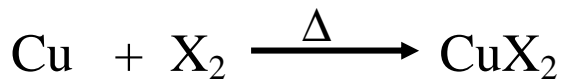




- No se conocen dihaluros de Oro
- De plata solo se conoce AgF_2

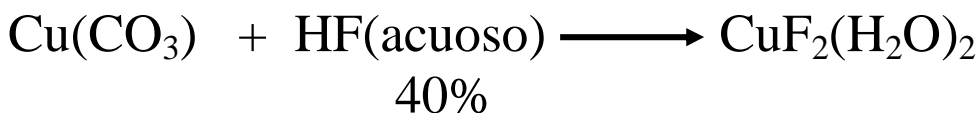


- Se conocen tres dihaluros de Cobre

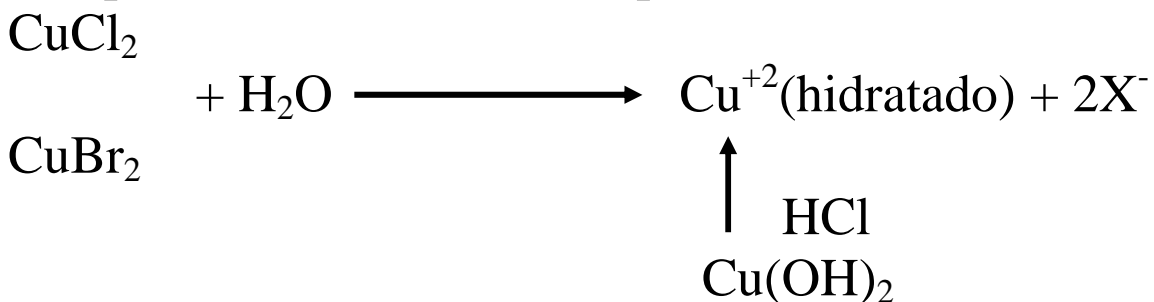


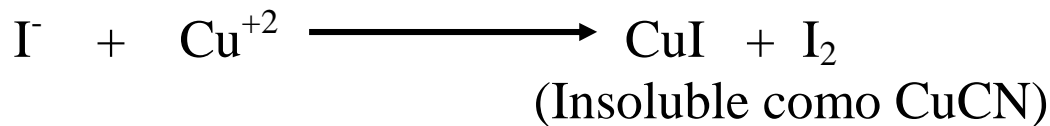
El CuF_2 es de color blanco con estructura de Rutilo distorsionada

- En disolución :



- CuCl_2 CuBr_2 son mas covalentes y forma cadena polimericas " CuX_4 " compartiendo aristas.





Son conocidas las sales monovalentes (Cl, Br, I) de cobre por su insolubilidad.

Plata en EO +1 es el único elemento que forma todos los monohaluros

- Su color varía de amarillo a blanco
- Aumenta la covalencia de F a I

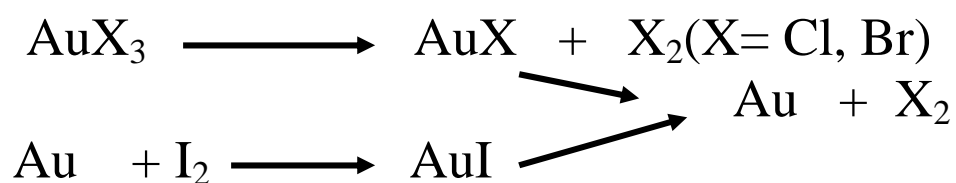
AgF es anómalo por que es soluble en agua y forma el dihidrato $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el tetrahidrato $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Síntesis

- $\text{X}_2 + \text{Ag} \longrightarrow \text{AgX}$
- $\text{AgO} + \text{HF} \longrightarrow \text{AgF}$
- $\text{AgNO}_3 + \text{X}^- \longrightarrow \text{AgX ppt} + \text{NO}_3^-$

- X= Cl, Br, I
- Poco solubles en agua
- Sensibles a la luz
- Útiles en fotografía(por ahora)

- Para Au las sales monovalentes se obtienen por descomposición de las sales trivalentes

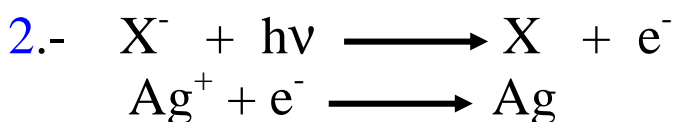


Fotografía

1. Producción de una superficie sensible a la luz
2. Exposición para producir una imagen “latente”
3. Revelado de la “imagen” para producir un negativo
4. Producción de la imagen “permanente”, fijado
5. Hacer un positivo del negativo.

1.- Emulsión de haluro de plata en gelatina y puesta en un film transparente

$<1 \mu\text{m } \varnothing \sim 10^{12}$ átomos de plata por grano

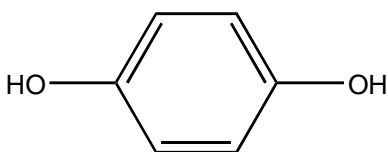


4-6 átomos por grano

- La concentración de granos depende de la exposición

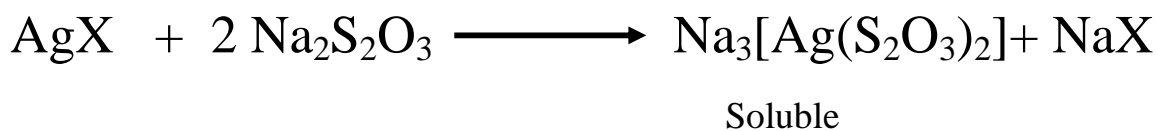
3.- Revelado o intensificación

Reduce todos los granos donde hay plata “excitada”



Representa una reducción catalítica puesto que partiendo de 4-6 átomos se reducen 10^{12} átomos

4.- “Fijado” Se elimina el exceso de AgX para prevenir posteriores reducciones.



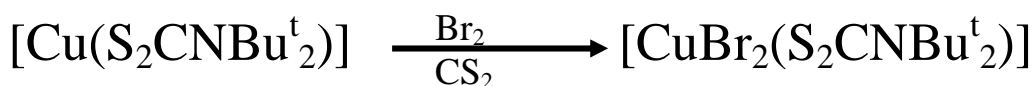
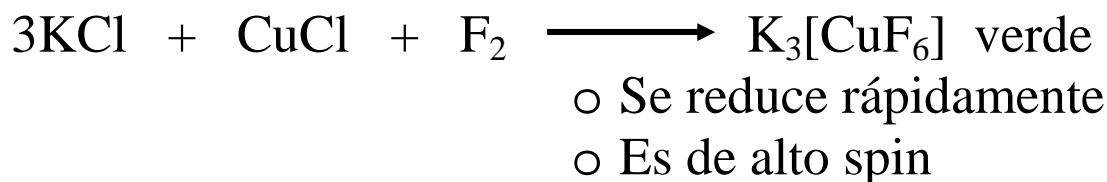
5.- El “positivado” consiste en pasar luz a través del negativo y repetir las etapas desde la 1 hasta la 4 usando papel como soporte en lugar de film transparente.

Compuestos de coordinación



Estado de oxidación III (d⁸)

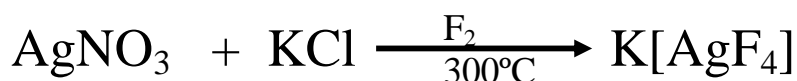
- **Cobre(III)** es poco usual pero en los últimos años ha recibido atención por participar en algunos procesos biológicos



M= metal alcalino

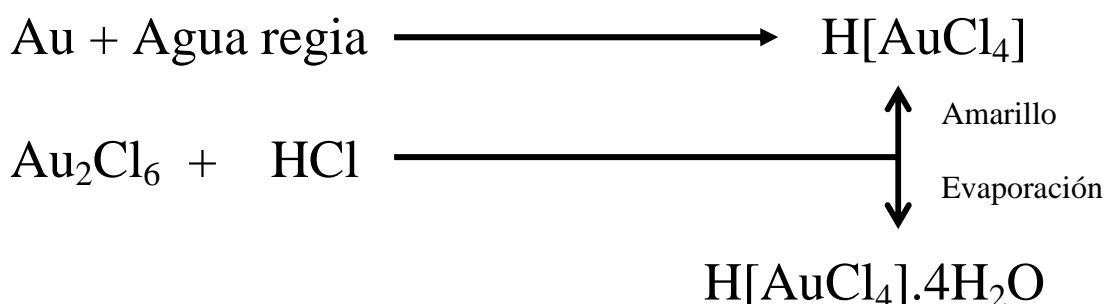
- Violeta
- Diamagnético
- Planocuadrado d⁸

- **Plata(III)** es tan inestable como el cobre



- Muy inestable
- Ataca al vidrio
- Humea en aire húmedo
- Amarillo
- Diamagnético
- Planocuadrado

- **Oro(III)** es el estado de oxidación mejor conocido y se puede comparar con Pt(II) puesto que son isoelectrónicos



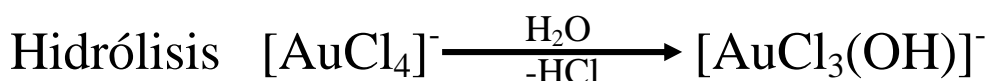
$[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ es ligando esta coordinado por el **S**-SCN

Como sucedía con Pt(II) cambios pequeños modifican el modo de coordinación



Solo cambiando el cation K^+ y NEt_4^+

- Se conocen complejos de NH_3 y aminas monodentadas y bidentadas



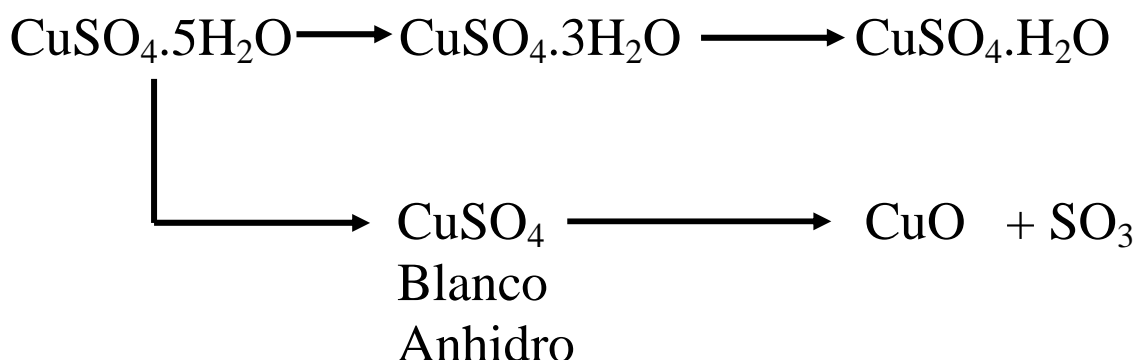
Los complejos octaédricos son raros $[\text{AuI}_2(\text{diars})_2]^+$

Estado de oxidación II (d^9)

- Cu(II) forma una familia muy extensa y bien conocida que se basa en
 - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (azul)
 - Se hidroliza lentamente
 - Se estabiliza en medio ácido

La sal mejor conocida es $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- Se conoce con el nombre de azul de vitriolo
- Se usa como fungicida
- También como algicida
- Posee cuatro moléculas de agua en un Plano Cuadrado dos Oxígenos del SO_4 completan el IC 6



NO_3 y ClO_4 forman sales hexahidratadas

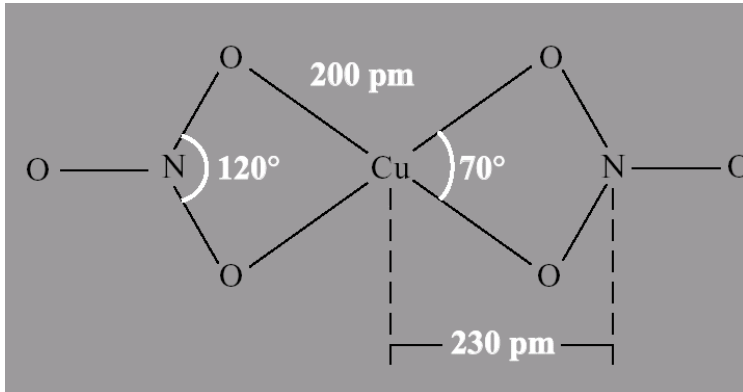
El $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ anhidro se prepara:



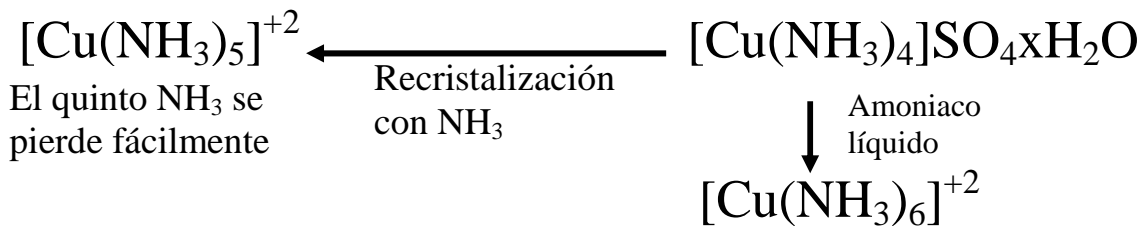
85-100°C



Sublima entre 150-200°C a vacío

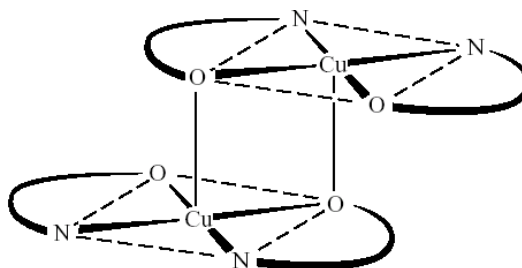
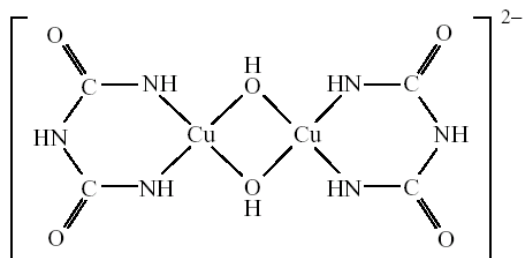


- Los índices de coordinación para $\text{Cu}(\text{II})$ suelen ser 4, 5 o 6 pero las geometrías regulares suelen ser raras y la razón hay que buscarla en el efecto Jahn-Teller(d^9)

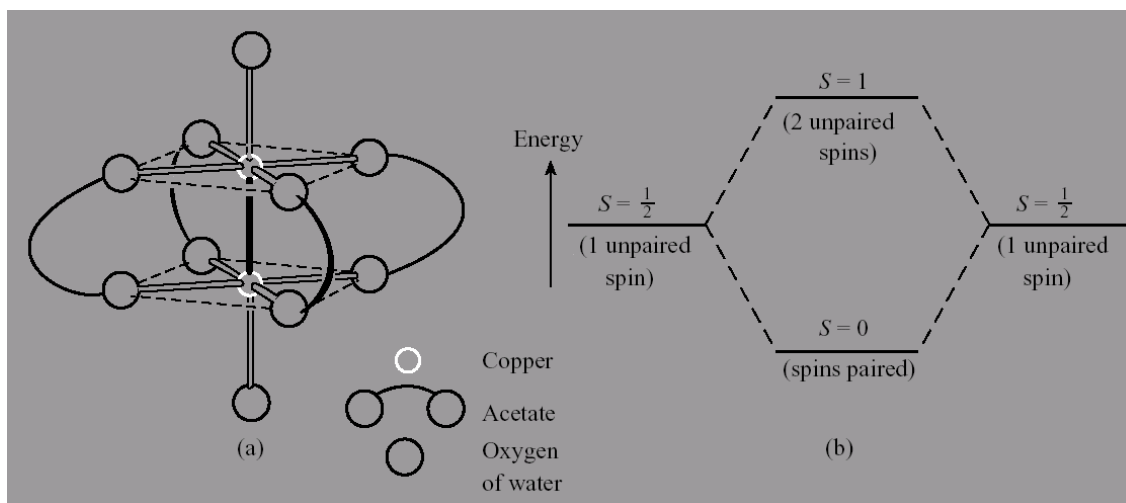


- Piridina y otros ligando N dadores se comportan igual
- Ligando quelato se resisten a formar los “tricomplejos”
- Forma complejos con ligandos O dadores

- $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ planocuatros
- Con dimetil glioxima:

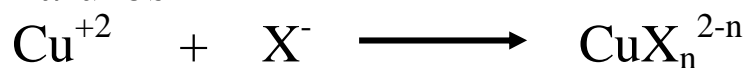


Acetatos



$\mu = 1.4$ M.B. a temperatura ambiente (1.73 MB)

Haluros



La estructuras dependen de X y del contra ion.

MCuCl_3 (M= Li, K, NH_4) contiene $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$
 Rojo Plano cuadrado

Los complejos $[\text{MX}_4]^{-2}$ son los que más atención han recibido.

Sus estructuras varían desde t_d hasta pc
Naranja verde



Estado de oxidación (I) d^{10}

- Los tres cationes son diamagnéticos
- Forman complejos incoloros (con ligandos poco polarizables)

Cu(I) es inestable en disolución acuosa, probablemente debido al calor de hidratación de Cu^{+2}



Sin embargo Cu(I) puede estabilizarse por:

- Insolubilidad
- Complejación con ligandos ácidos π

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.5072 \text{ v}$$

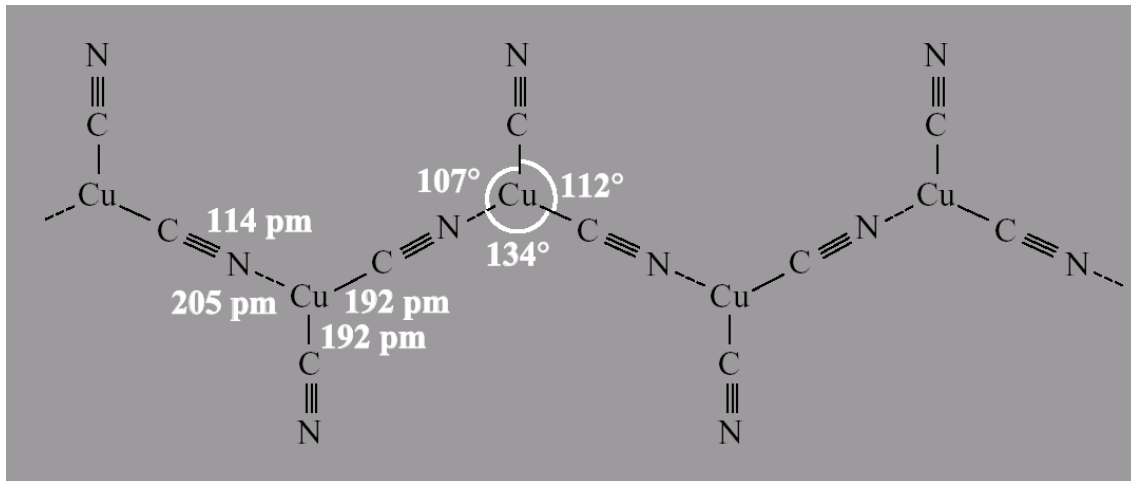
$$E^\circ(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+) = 0.1682 \text{ v}$$

Los complejos de Cu(I) normalmente son tetraédricos
 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$

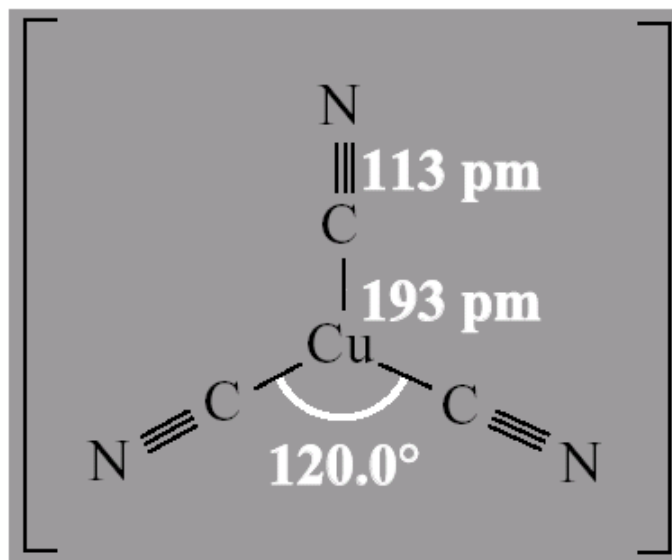
Pueden formar complejos lineales $[\text{CuCl}_2]^-$



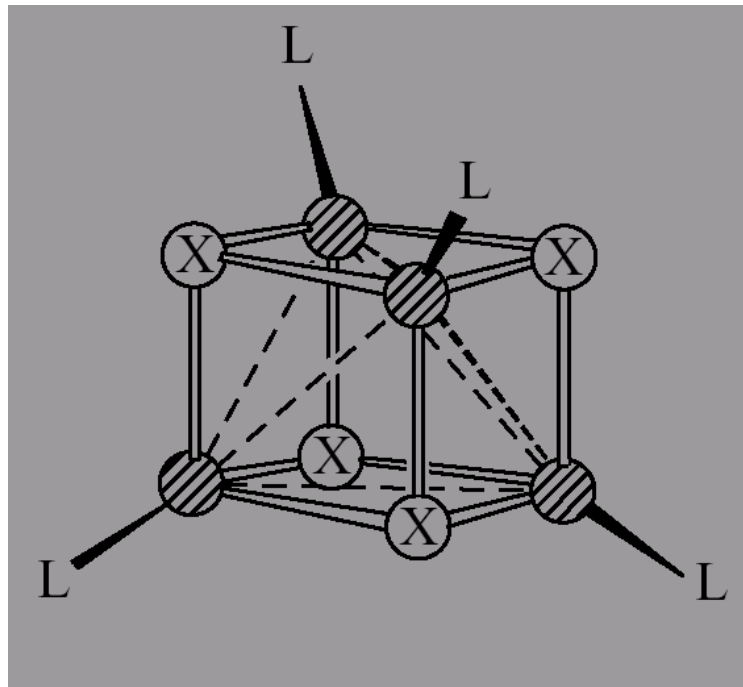
Hay algún complejo de i.c. 3 poliméricos



ó monómero $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



La familia mas importante de compuestos de Cu(I) esta constituida por $[\text{CuXL}]_4$ X=haluro; L=fosfina, arsina



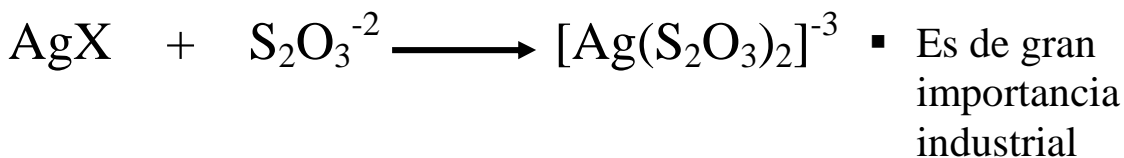
Para Plata (Ag(I)) es el estado de oxidación mejor conocido.

Muestra cierta falta de afinidad a los ligandos O-dadores, y forma sales muy solubles con escasas excepciones

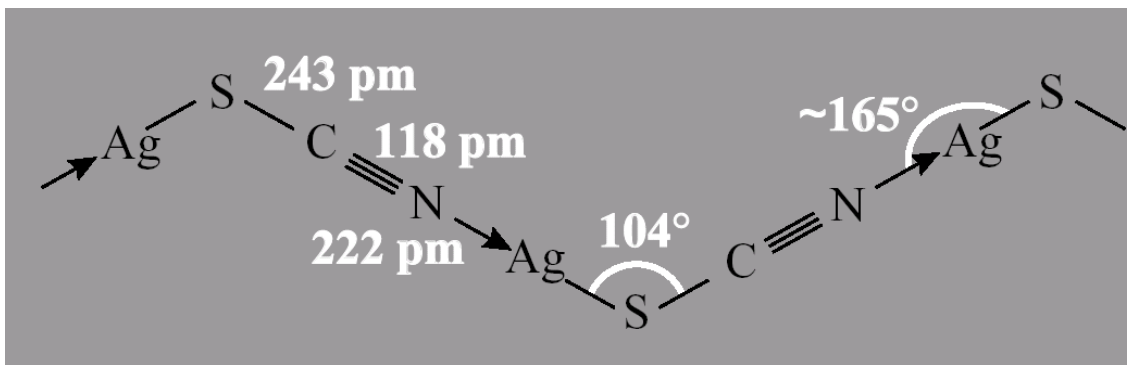
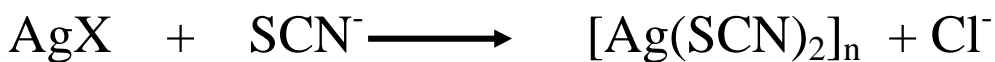
	AgNO_3	AgClO_4	$\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Solubilidad	5570g/l	1800 g/l	

Es agua el complejo que se forma es lineal $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ típico i.c. de Ag(I)

Los complejos mas estudiados son los que se forman en disolución amoniacal



Los complejos con isocianuro tambien son lineales pero forman polimeros en zig-zag



Con ligandos bidentados no se pueden formar estructuras monoméricas y forman polímeros o sustancias con i.c. mas alto

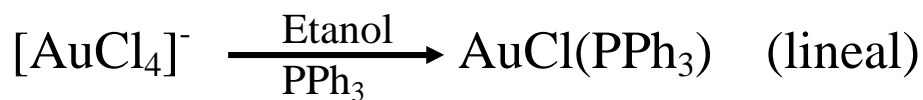


La familias de compuestos $[\text{AgXL}]_4$ análoga la de Cu

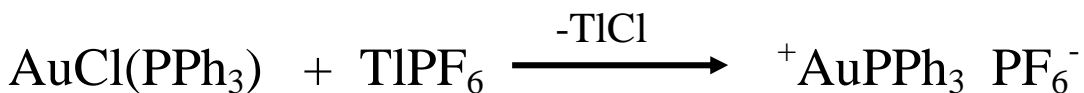
El Oro en estado de oxidación (I) forma complejos lineales como la plata.

$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ es un compuesto muy importante en la extracción de Oro

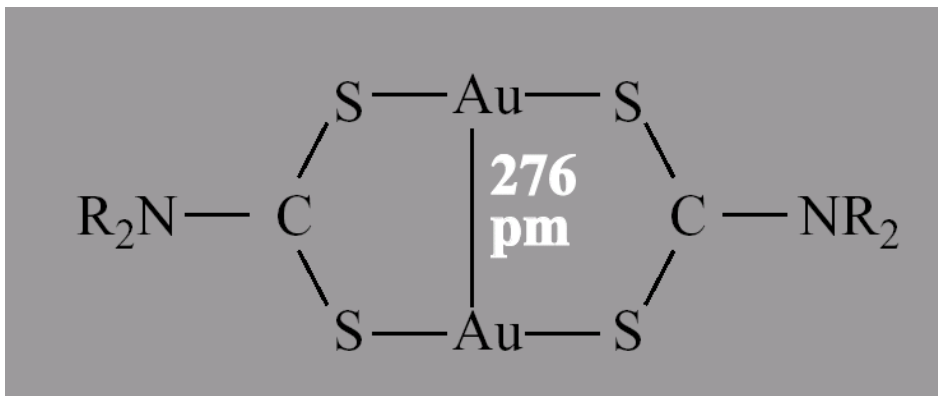
$\text{Au}(\text{I})$ es un catión “blando” y forma complejos preferentemente con P, As y S



El cloro puede reemplazarse fácilmente por otros aniones



Con ditiocarbamatos forma complejos con interacciones Au-Au



Otros índices de coordinación son posibles pero poco frecuentes

Pinturas de Oro

En ellas el oro se genera in situ poniendo un complejo de Au(III) junto a resinas sulfuradas disueltas den un disolvente orgánico cuando la mezcla se calienta suavemente el Au(III) se reduce a oro metálico coloidal que se deposita en la superficie de cerámicas, vidrios, etc

Cluster de Oro

Algunos cluster de oros preparados por nuestro grupo de investigación

