

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Авторы-составители
Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

СЕРЕБРО, ЗОЛОТО И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

(учебно-методическое пособие)

Саратов 2017

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.
Серебро, золото и их соединения. Учебно-методическое пособие. –
Саратов, [Электронный ресурс], 2017. – 50 с.

Настоящее пособие составлено коллективом преподавателей кафедры общей и неорганической химии в соответствии с программой курса «Общая и неорганическая химия» для студентов, обучающихся по направлению «Педагогическое образование» и предназначено для студентов 2 курса Института химии СГУ.

Учебное пособие содержит сведения о свойствах серебра, золота и их соединений, способах их получения и применения. Приведено большое число уравнений химических реакций с участием серебра, золота и их соединений, а также примеры решения задач с использованием полученных знаний.

Пособие содержит значительное число различных данных из истории химии серебра, золота и их соединений. Приведены фотографии серебра, золота и их соединений, а также ювелирных изделий из серебра и золота.

В конце пособия приведены тестовые задания, которые помогут проверить степень освоения предложенного материала. Данные, приведенные в пособии, пригодятся при выполнении лабораторной работы, подготовке к зачету и экзамену.

Пособие может быть полезным и для студентов других направлений обучения и для учащихся лицеев и колледжей с углубленным изучением химии.

Авторы будут искренне благодарны всем, кто сочтет необходимым сделать замечания и высказать мнение о предлагаемом вниманию читателей учебно-методическом пособии. Они учтут их в своей дальнейшей работе.

Рекомендуют к печати
кафедра общей и неорганической химии
Института химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент
доцент кафедры общей и неорганической химии
к.х.н. Захарова Т.В.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| 1. Положение серебра и золота в Периодической системе..... | 4 |
| 2. Исторические сведения о серебре и золоте..... | 6 |
| 3. Распространение в земной коре..... | 10 |
| 4. Получение серебра и золота..... | 10 |
| 5. Биологическая роль и применение благородных металлов..... | 13 |
| 6. Химические свойства серебра и золота..... | 16 |
| 7. Соединения серебра (I)..... | 21 |
| 8. Соединения золота (I)..... | 39 |
| 9. Соединения серебра (II)..... | 40 |
| 10. Соединения серебра (III)..... | 42 |
| 11. Соединения золота (III)..... | 42 |
| 12. Соединения золота (V)..... | 44 |
| 13. Тестовые задания для самоконтроля..... | 45 |
| Список литературы..... | 49 |

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

1. Положение серебра и золота в Периодической системе

В Периодической системе Д.И. Менделеева серебро имеет порядковый номер 47, располагается в побочной подгруппе 1 группы V периода. Атом серебра в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^1 5p^0$.

Атом золота имеет порядковый номер 79, располагается в 1 группе побочной подгруппе VI периода, имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$.

Оба атома характеризуются явлением «проскока» электрона, которое обусловлено образованием более устойчивого состояния. Серебро и золото относятся к металлам, т.к. на внешнем энергетическом уровне находится по 1 неспаренному электрону и имеется значительное число вакантных атомных орбиталей.

| Свойство | ${}_{47}\text{Ag}$ | ${}_{79}\text{Au}$ |
|--|--------------------|--------------------|
| Металлический радиус, нм | 0,144 | 0,144 |
| Величина энергии ионизации, эВ | | |
| $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+ (E_{и1})$ | 7,58 | 9,23 |
| $\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} (E_{и2})$ | 21,49 | 20,5 |
| $\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} (E_{и3})$ | 34,8 | 43,5 |
| Сродство к электрону, эВ | 1,3 | 2,8 |
| Электроотрицательность | 1,42 | 1,42 |

В близости радиусов серебра и золота проявляется влияние лантаноидного сжатия.

Серебро образует относительно устойчивые соединения только в степени окисления +1; соединения серебра в более высоких степенях окисления обладают сильными окислительными свойствами. При этом даже Ag^+ не является особенно устойчивым, как это видно по значению стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



| | |
|--|--------------------------|
| $\text{AgO}^+/\text{Ag}^{2+}$ | $E^0 = 2,100 \text{ В}$ |
| AgCl/Ag^0 | $E^0 = 0,222 \text{ В}$ |
| AgBr/Ag^0 | $E^0 = 0,860 \text{ В}$ |
| $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}^0$ | $E^0 = -0,290 \text{ В}$ |
| $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}/\text{Ag}^0$ | $E^0 = 0,017 \text{ В}$ |

У золота ни одна из степеней окисления не может быть названа термодинамически устойчивой. Соединения Au^{+2} и Au^{+1} подвергаются диспропорционированию. Потенциал восстановления $\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^+$ больше значения, необходимого для окисления воды, но присутствие лигандов стабилизирует обе эти степени окисления, причем комплексы Au^{+3} обычно более устойчивы, как это видно по значению стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

| | |
|--|--------------------------|
| Au^+/Au^0 | $E^0 = 1,690 \text{ В}$ |
| $\text{Au}^{2+}/\text{Au}^+$ | $E^0 = 1,290 \text{ В}$ |
| $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^{2+}$ | $E^0 = 0,290 \text{ В}$ |
| $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ | $E^0 = 1,498 \text{ В}$ |
| $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$ | $E^0 = 1,000 \text{ В}$ |
| $\text{AuBr}_4^-/\text{AuBr}_2^-$ | $E^0 = 0,870 \text{ В}$ |
| $\text{AuBr}_2^-/\text{Au}^0$ | $E^0 = 0,956 \text{ В}$ |
| $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}^0$ | $E^0 = -0,610 \text{ В}$ |

Как для серебра, так и для золота следует отметить, что процесс комплексообразования увеличивает восстановительные свойства металлов.

Для серебра и золота (элементов I группы побочной подгруппы) не соблюдается правило, согласно которому максимальная степень окисления элемента равна номеру его группы.

Наиболее термодинамически устойчивым для всех элементов I группы побочной подгруппы является состояние Э^0 .

Принадлежность Ag и Au к драгоценным (или благородным) металлам обусловлена инертностью этих элементов в металлическом состоянии, это в

свою очередь объясняется неустойчивостью их химических гетероатомных соединений.

2. Исторические сведения о серебре и золоте

Греческое название серебра *argyros* означает белый, блестящий, сверкающий и является основой латинского *argentum*. Серебро известно с глубокой древности у всех культурных народов. Указание на серебро как на определенный металл имеется в Ветхом завете и у Гомера. Серебро находили в самородном виде, самый крупный из найденных самородков весил 13,5 т.

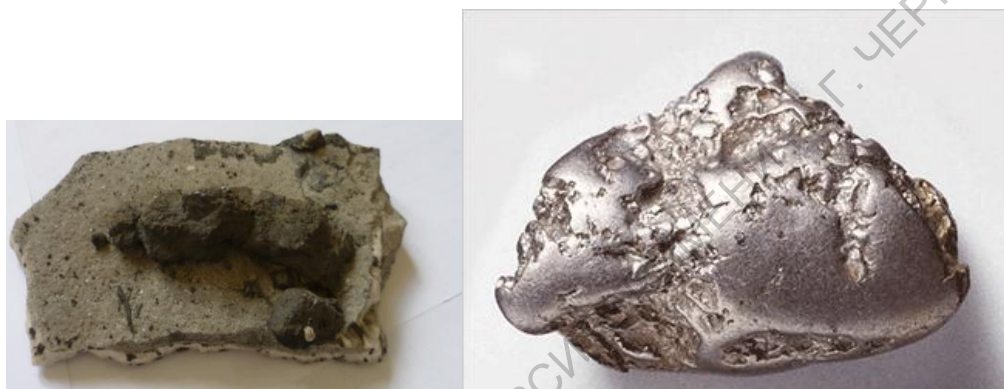


Рисунок 1 - Самородное серебро

Латинское название элемента золота - *aurum* означает «желтое». Известно с глубокой древности у всех культурных народов; первый металл, нашедший применение в доисторическую эпоху.

Чарующий блеск золота освещает всю историю человеческой цивилизации, это одна из самых интересных глав истории материальной культуры. Золото известно человечеству с бронзового века. Его добычей занимались в Месопотамии и Древнем Египте. В античные времена люди верили, что золото создано уникальным сочетанием воды и солнца. Уже с тех времен оно считалось символом богатства и использовалось для изготовления ювелирных украшений и предметов роскоши.



Рисунок 2 - Самородное золото

Древние греки и римляне знали свойства золотой амальгамы – сплава золота со ртутью. Из золота чеканили монеты, делали ювелирные украшения. Способ извлечения золота из руд (цианирование) открыл П.Р. Багратион в 1843 г. Этот способ используется и в настоящее время.

Из этих металлов чеканили монету, делами ювелирные изделия, бытовую и культовую посуду, столовые приборы, украшения для мебели, одежды и др.



Рисунок 3 – Монеты и изделия из серебра



Рисунок 4 – Монеты и изделия из золота

Золото является основой денежной системы многих стран, и поэтому громадные его количества хранятся в банках для обеспечения выпущенных в обращение бумажных денег. Из золота и его сплавов делают предметы роскоши, монеты, медали, зубные протезы, детали химических аппаратов. Золото используют для покрытия металлических поверхностей и контактов в микроэлектронике. ^{198}Au радиоактивный изотоп применяют для лечения опухолей. В ювелирных технических изделиях применяется не чистое золото, а его сплавы, чаще всего с медью и серебром. Проба, стоящая на золотых изделиях, означает содержание золота на тысячу его весовых частей. Проба 583 означает, что содержание золота в сплаве, из которого изготовлено изделие, составляет 58,3%.

Знаете ли Вы?

Купол Исаакиевского собора — самый большой позолоченный купол в мире. На него израсходовано 100 кг золота (для сравнения: на золочение шпилья колокольни Петропавловского собора потрачено всего 8 кг). Золочение выполнялось огневым методом: на медные листы наносили сплав золота с ртутью, называемый амальгамой, а затем, нагревая листы, выпаривали ртуть. При этом атомы золота проникали внутрь медных листов и закреплялись в них навечно (рисунок 5).

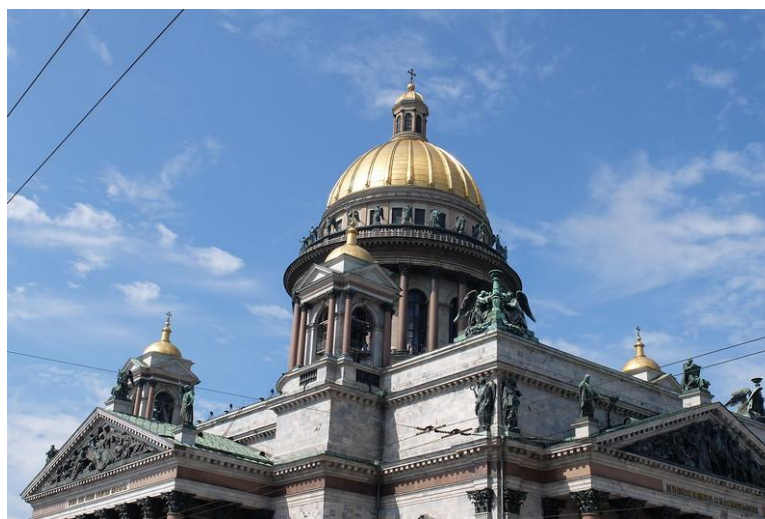


Рисунок 5 – Купол Исаакиевского собора

Знаете ли Вы?



Рисунок 6 – Зал Петергофского дворца



Рисунок 7 – Фонтаны Петергофа

В Петродворце насчитывается 30 богато украшенных золотом залов с расписными потолками, настенной живописью и орнаментальными узорами из паркета (рисунок 6). Перед дворцом разбиты Верхний сад и Нижний парк, а декоративным подножием резиденции служит Большой каскад с фонтанами и скульптурами, покрытыми тончайшей золотой фольгой (рисунок 7).

Знаете ли Вы?

Глянцгольд – «жидкое золото», вязкая бурая жидкость, содержащая золото, применяется для живописи по фарфору.

Знаете ли Вы?

1г золота можно вытянуть в паутиновидную проволоку длиной 3240 м.

Знаете ли Вы?

Золотую пластинку размером в одну копейку советской чеканки можно расплющить до 4 м².

Серебро и золото характеризуются исключительной пластичностью. Они могут быть получены в виде тончайшей проволоки или фольги. Обладают максимально высокой электро- и теплопроводностью среди металлов.

3. Распространение в земной коре

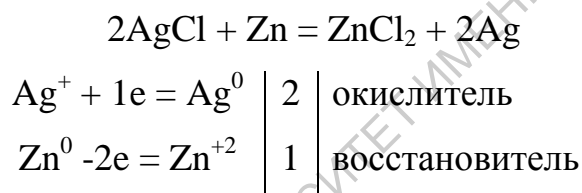
Серебро самый распространенный элемент из всех благородных металлов, имеет порядка 60 собственных минералов. Чаще всего серебро входит в состав полиметаллических сульфидных руд. Мировые запасы серебра соответственно оцениваются $1,0 \cdot 10^6$ тонн. Содержание серебра в земной коре в 20 раз больше чем золота. Мировое производство Ag — $9,95 \cdot 10^3$ т/год; Au — $1,5 \cdot 10^4$ т/год.

4. Получение серебра и золота

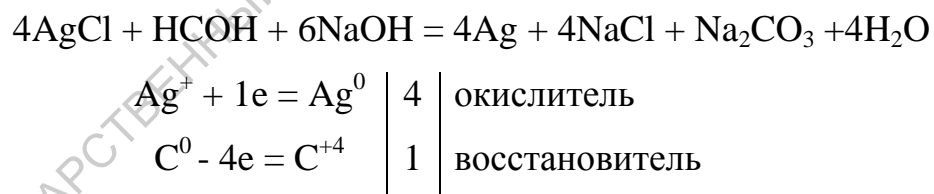
Сырьем для *получения серебра* являются отходы переработки полиметаллических сульфидных руд и шлак, образующийся при переработке

свинцовых руд. Содержание серебра в них достаточно велико. К расплаву отходов добавляют металлический цинк, при этом образуются устойчивые интерметаллиды серебра, всплывающие на поверхности расплава в виде «серебристой пленки». Снятую с поверхности расплава пленку нагревают для отгонки цинка и окисления примесного свинца. Окончательную очистку серебра осуществляют электрохимическим методом.

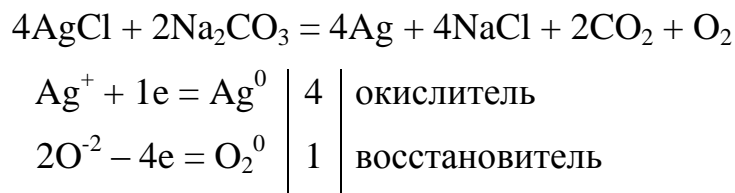
Для получения серебра ранее широко использовали отходы кино- и фото-промышленности. Отходы, содержащие серебро, обрабатывают соляной кислотой. Образовавшийся осадок хлорида серебра отделяют и восстанавливают цинком в солянокислой среде согласно правилу- более активные металлы вытесняют менее активные из их солей:



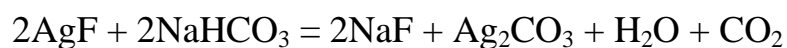
В качестве восстановителя часто используют формальдегид в щелочной среде:



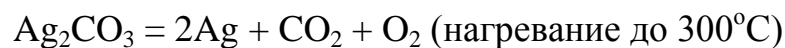
Другой путь переработки хлорида серебра – это прокаливание с карбонатом натрия:



Образовавшееся серебро многократно промывают водой, высушивают и сплавляют. Затем проводят очистку электрохимическим методом. Серебро можно получить, если перевести соли серебра в нерастворимый карбонат:



с последующим разложением при нагревании:



Рассмотренный способ значительно дешевле, поскольку позволяет избежать стадию электролиза.

Знаете ли Вы?

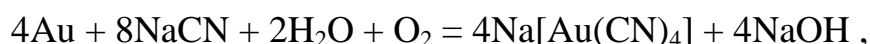
Коллоидное серебро можно получить химическим способом при взаимодействии растворов нитрата серебра с сульфатом железа (II) в щелочной среде. Раствор имеет буро-красный цвет и постепенно выпадает осадок коллоидного серебра – черный зернистый порошок, содержащий примерно 97% серебра. Этот способ предложил американский химик М.Ли Кэрей в 1889 г.

Знаете ли Вы?

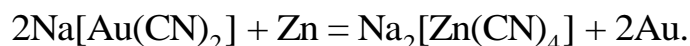
Ахимики называли золото «царь металлов»

Содержание золота в земной коре составляет $4,3 \cdot 10^{-7}$ %. Основным источником золота в настоящее время являются руды, в которых на тонну пустой породы приходится считанные граммы драгоценного металла.

Чистое **золото** в промышленности выделяют цианидным способом, для чего вначале переводят в раствор в виде цианокомплексов:



а затем восстанавливают цинком:



Иногда для извлечения мелкораздробленного золота из золотоносного песка проводят операцию амальгамирования. Золото растворяется в ртути, которую затем удаляют отгонкой, выделяя чистое золото. Полученное тем

или иным способом золото очищают от примесей чаще всего обработкой горячей концентрированной серной кислотой или *электролитически*.

5. Биологическая роль и применение благородных металлов

Серебро принадлежит к числу «примесных» микроэлементов, биологическая роль которых изучена еще недостаточно. Серебро, попадая в организм человека, оказывает токсическое действие (токсическая доза – 60 мг). Летальная доза – 1,3 – 6,2 г. Вода, содержащая серебро в количестве 10^{-8} ммоль/л обладает сильным бактерицидным действием. Эффективность действия серебра выше, чем у хлора и хлорной извести. Для выведения серебра из организма необходимо перевести его в нерастворимый хлорид, что достигается промыванием желудка раствором хлорида натрия. Образовавшийся хлорид серебра легко выводится из организма.

Наночастицы серебра, широко используемые для получения различных материалов с антисептическими свойствами, – один из наиболее изученных объектов нанотехнологии, но диапазон их применения еще не до конца изучен.

Получение наночастиц серебра осуществляют методом химического восстановления в водных растворах ионов серебра с помощью глюкозы, аскорбиновой кислоты, гидразина, боргидрида натрия и других восстановителей. В результате были получены частицы размером 10–20 нм (рисунок 6).



Рисунок – 6. Наночастицы серебра

Наночастицы серебра находят широкое применение в медицине для лечения и диагностики различных заболеваний: например, для лечения дерматитов инфекционного происхождения разработана мазь на основе наносеребра, для лечения анемий – капсулы наножелеза, нанодисперсный кремнезем (силикс) – для лечения отравлений, липофламин – для лечения инфаркта миокарда. Наносеребро используется для ингибирования вирусов ВИЧ и герпеса, как антимикробный и антибактериальный компонент в композициях, в иммунохимических методах исследования и для изучения биологических эффектов. Коллоидное наносеребро входит в состав лечебно-косметических средств для защиты кожи от солнечных ожогов.

В настоящее время квантовые точки сульфидов, в том числе сульфида серебра, начинают применять в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине.

Данные о биологической роли золота мало изучены, но уже с давних пор коллоидное золото применяли как лекарство. Идею введения золота в медицинскую практику приписывают Парацельсу. В гомеопатии показаниями к применению препаратов золота и золотых предметов являются церебросклероз, гипертоническая болезнь, заболевания суставов и позвоночника, пародонтоз, болезни сердца, печени и желчевыводящих путей, депрессии. Для сохранения молодости золото применяется в пластической хирургии. Широкое применение получили препараты солнечного металла для лечения ревматоидного артрита и полиартрита. Ауротерапия – лечение золотом артритов, примененная впервые еще в 1929 г., и сегодня остается одним из самых эффективных методов лечения. Значительные количества золота потребляет стоматология, а также оно зарегистрировано в качестве пищевой добавки E175.

Установлено, что золото не обладает токсичностью и проявляет бактерицидные свойства.

В последние годы особое внимание уделяется золотым наноструктурам из-за их потенциальной способности использоваться в медицине как для

диагностики, так и для терапии различных заболеваний, благодаря выгодным физическим и химическим свойствам.

Знаете ли Вы?

Еще в XVII веке умели делать искусственные рубины, для чего в стекло вводили золото (рисунок 7). Мастер, знавший секрет золотого рубина, умер, а вместе с ним умер и способ получения рубина. Первым, кто начал изучение цветного стекла и заложил научную основу в его производство, был наш великий русский ученый — Михаил Васильевич Ломоносов.



Рисунок 7 – Изделия из искусственного рубина с применением золота

Стекло для рубиновых звезд на кремлевских башнях Московского Кремля изготовлено путем введения в его состав селена в комбинации с другими химическими соединениями (рисунок 8)



Рисунок 8 – Рубиновая звезда на одной из башен кремля

Селеновые рубиновые стекла обладают очень красивой, яркой окраской и имеют одно очень важное и интересное свойство. Меняя соотношение между количествами красителей, можно получать желтые, оранжевые, красные и совсем темно-красные стекла. Селеновые стекла гораздо дешевле, чем золотые, а по красоте цвета не уступают золотым и значительно превосходят медные.

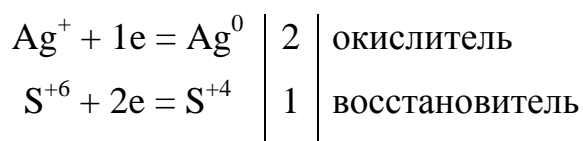
Светящиеся, рубиновые звезды установлены на пяти башнях Кремля - Спасской, Никольской, Троицкой, Боровицкой и Водовзводной.

6. Химические свойства серебра и золота

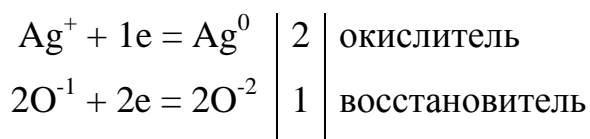
Химическая инертность металла осложняет его переводение в другие химические формы.

В ряду напряжений металлов серебро располагается после водорода. Не взаимодействует с разбавленными растворами кислот-неокислителей с выделением водорода, т.к. имеет положительное значение стандартного потенциала $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}$. **Восстановительные** свойства металла серебра проявляются при взаимодействии с кислотами окислителями.

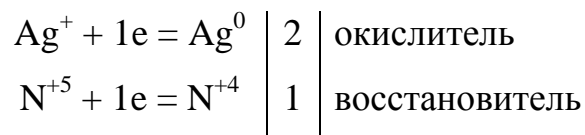
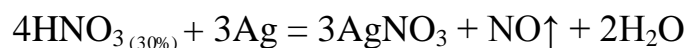
Серебро взаимодействуют с концентрированной серной кислотой:



с концентрированной фтороводородной кислотой в присутствии пероксида водорода как окислителя при нагревании до $60 - 80^\circ\text{C}$:



с концентрированной и разбавленной азотной кислотой:



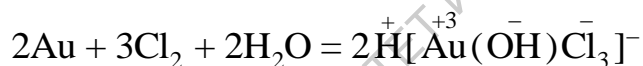
Золото Au переводится в раствор с помощью "царской водки" (смеси HCl и HNO₃):



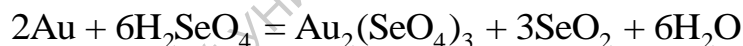
Растворению золота способствует процесс комплексообразования. Однако Au может растворяться и в HCl, если в системе в качестве окислителя присутствует хлор:



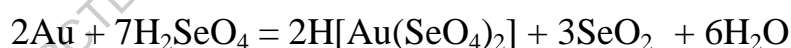
В водном растворе хлора ("хлорная вода") золото растворяется:



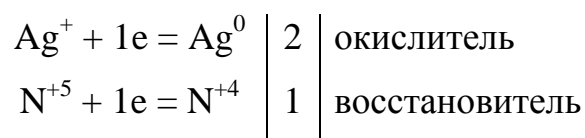
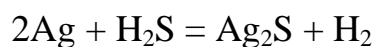
Растворение золота происходит также при взаимодействии с расплавленной селеновой кислотой H₂SeO₄:



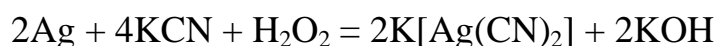
Горячая безводная селеновая кислота растворяет золото с образованием комплекса:



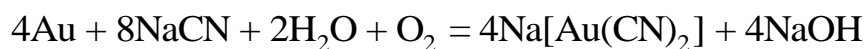
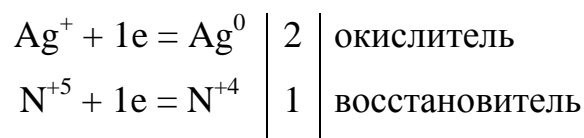
В присутствии *влаги* (H₂O) серебро взаимодействует с сероводородом:



Серебро можно перевести в растворимые соединения в виде комплексов типа [Ag(CN)₂]⁻ действием окислителя (например, кислорода воздуха) в присутствии растворов, содержащих лиганды (NH₃, CN⁻):



дицианоаргентат (I) калия



Как известно, процесс комплексообразования способствует увеличению восстановительных свойств серебра, что приводит к увеличению ЭДС реакции и способствует смещению равновесия в сторону продуктов реакции (см. пособие «Количественные характеристики процесса комплексообразования»)

Знаете ли Вы?

Серебро обладает высокой каталитической активностью, в частности, высокодисперсное серебро – эффективный катализатор окисления многих органических веществ.

Знаете ли Вы?

Серебро применяют как компонент сплавов для ювелирных изделий и монет; для изготовления лабораторной химической посуды, столового серебра, электрических контактов в электротехнике; как составную часть катализаторов реакций окисления органических веществ.

Знаете ли Вы?

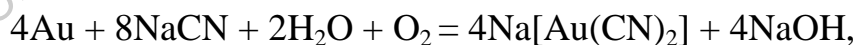
*Апплике – металлические изделия, покрытые тонким слоем серебра.
Вермель – изделие из позолоченного серебра.*

Знаете ли Вы?

В России популярными пробами являются 583 и 585 пробы золота, сплавы которых имеют оранжево - красноватый оттенок, в странах Европы применяют 750 пробу с желтоватым оттенком. Для того чтобы проверить на подлинность 585 или 583 пробы золота в незаметном месте, наждачной бумагой следует слегка зачистить поверхность драгоценного металла и нанести раствор йода. Если ювелирное украшение было изготовлено из сплава 585 пробы, то йод оставит на зачищенном участке изделия темное пятно. Если ювелирные изделия по внешнему виду похожи на золото, но изготовлены из меди, латуни, бронзы, то йод на их поверхности не образует темных пятен. Такая проверка золота на пробу является очень простой и предназначена для новичка – непрофессионала.

Почему металлы серебро и золото достаточно легко растворяются в соляной кислоте, аммиаке или растворах цианидов?

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим в качестве примера реакцию:



которая протекает с образованием комплексного соединения. Известно, что образование комплексов в окислительно-восстановительных реакциях существенно влияет на окислительно-восстановительные свойства соединений.

Для того, чтобы учитывать влияние образования комплексов на окислительно-восстановительный процесс необходимо знать стандартные потенциалы в новых условиях:

без комплексообразования $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1,69 \text{ В};$

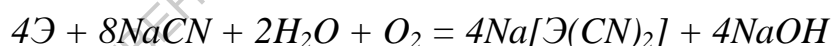
а при комплексообразовании $E^{\circ}([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = -0,60 \text{ В}$.

Из этого следует, что восстановительные свойства золота резко увеличиваются при образовании цианидного комплекса. Учитывая значение стандартного потенциала для окислителя $E^{\circ}(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-) = 0,40 \text{ В}$; можно рассчитать ЭДС реакции в отсутствие комплексообразования и в присутствии комплексообразования: эти величины соответственно равны $(0,40 - 1,69) - 1,29 \text{ В} < 0$ и $(0,40 + 0,60) 1,0 \text{ В} > 0$. Полученные данные указывают на то, что без комплексообразования процесс растворения золота в стандартных условиях не протекает, в случае образования комплекса реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Пример. Предложите способы полного химического растворения золотого монетного сплава, (содержит медь, серебро и золото), а также трехстадийный процесс перевода в раствор (вначале только меди, затем серебра и, наконец, золота).

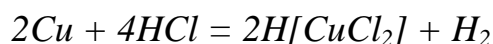
Решение:

Для одновременного растворения металлов подгруппы меди нужно использовать общее свойство, характерное для всех элементов, растворение в растворах щелочных цианидов под действием окислителя:



При этом образуются наиболее прочные и устойчивые цианидные комплексные соединения, и происходит наиболее полное растворение компонентов сплава.

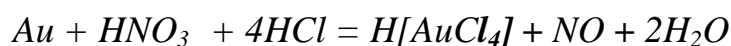
Трехстадийный процесс последовательного растворения компонентов сплава основан на различии в свойствах металлов подгруппы меди. Для избирательного растворения меди можно использовать взаимодействие меди с концентрированной соляной кислотой:



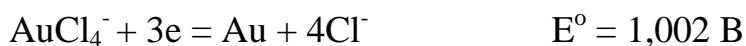
Для растворения серебра использовать разбавленную азотную кислоту:



Остаток обработать «царской водкой» :

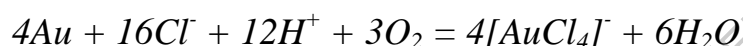


Пример. При каком pH (при подкислении раствора) начнется окисление металлического золота до трехвалентного состояния газообразным кислородом (P = 1 атм) в растворе с концентрацией хлорид-ионов 1 моль/л?



Решение.

Для окисления золота до трехвалентного состояния по реакции:



Необходимо, чтоб разность потенциалов окислителя и восстановителя была больше нуля. Общее уравнение зависимости электродного потенциала от pH имеет вид:

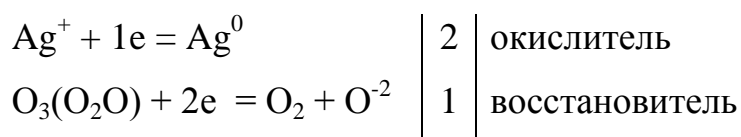
$E = E^\circ - 0,059 \frac{w}{n} \text{ р}$, где w- показатель степени для активности H⁺ в уравнении реакции; n- число электронов, участвующих в процессе. В нашем случае, $1,229 - 1,002 - (0,059 \cdot 12/12) \text{ рН} = 0,227 - 0,059 \text{ рН} > 0$.

Отсюда $\text{рН} = 3,85$.

7. Соединения серебра (I)

Серебро образует два оксида — Ag₂O и Ag₂O₂, который можно представить следующим образом (Ag⁺¹Ag⁺²)O₂.

С озоном серебро взаимодействует с образованием смешанного оксида:



Ag₂O — темно-коричневый (рисунок 9), при нагревании разлагается.



Рисунок 9 – Оксид серебра (Ag₂O)

При попытке выделить AgOH из водного раствора солей Ag(I) действием щелочи происходит отщепление воды и образование оксида:

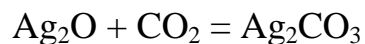
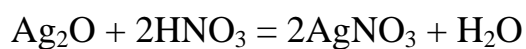
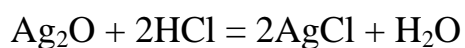
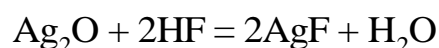


Оксид Ag₂O в некоторой степени реагирует с водой с получением катиона и гидроксид-иона (среда раствора слабощелочная):

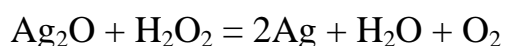
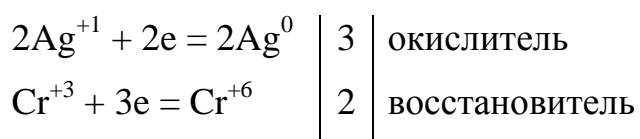


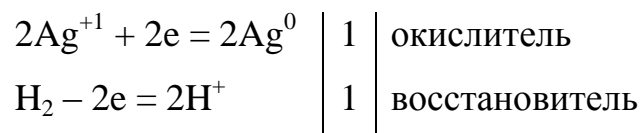
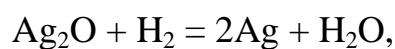
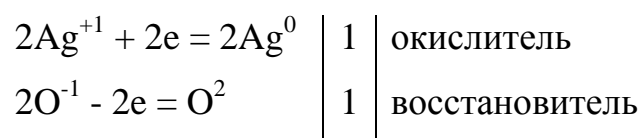
т. к. AgOH — сильное основание. Поэтому растворимые соли серебра с анионами сильных кислот не подвергаются гидролизу.

Основные свойства Ag₂O проявляются в реакциях:

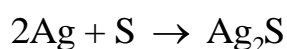


Окислительные свойства соединений серебра (I) проявляются при взаимодействии с веществами-восстановителями:



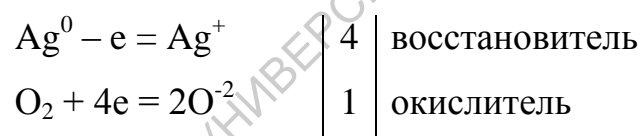
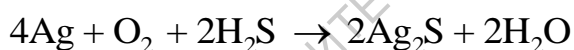


С серой Ag непосредственно взаимодействует с образованием сульфида черного цвета, проявляя восстановительные свойства:

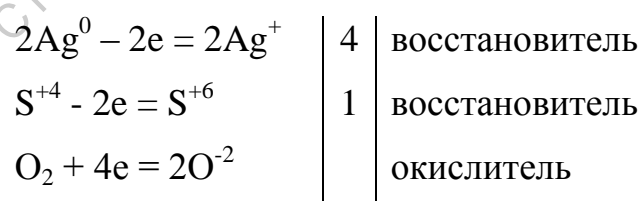
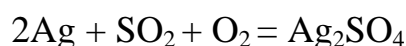


Ag_2S – малорастворимое соединение, произведение растворимости $2,0 \cdot 10^{-50}$.

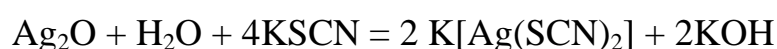
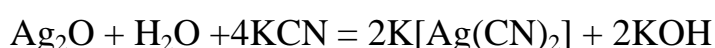
Серебро инертнее, чем медь, однако, при наличии сероводорода и кислорода серебро покрывается черным налетом Ag_2S .



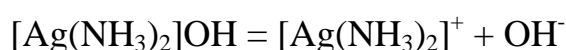
Отмечена возможность взаимодействия с оксидами серы:



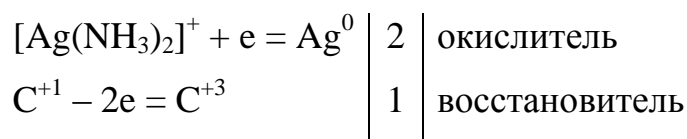
Комплексообразующие свойства оксида проявляются в реакциях:



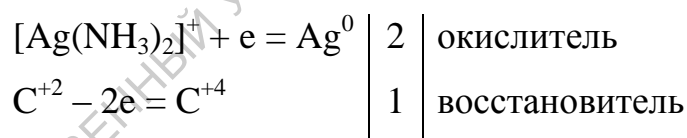
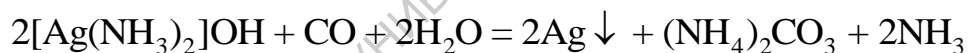
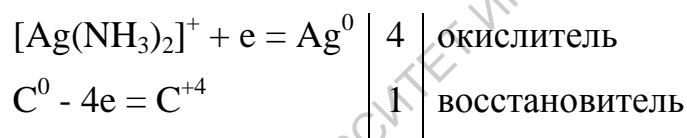
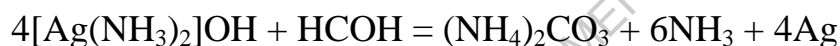
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ устойчив ($K_{\text{уст.}} = 1,74 \cdot 10^7$), по силе приближается к щелочам, является сильным электролитом по первой стадии диссоциации:



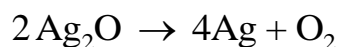
Гидроксид диамминсеребра (I) находит широкое применение как реагент на альдегидную группу — реакция «серебряного зеркала»:



Если в реакции принимает участие метановый альдегид, то продуктом реакции является карбонат аммония, т.к. муравьиная кислота содержит альдегидную группу и тут же окисляется до углекислого газа и воды, углекислый газ взаимодействует с водным раствором аммиака с образованием соли - карбоната аммония:



При 300 °С Ag_2O разлагается:



Широко известную реакцию «серебряного зеркала» (рисунок 10) можно записать следующим образом:

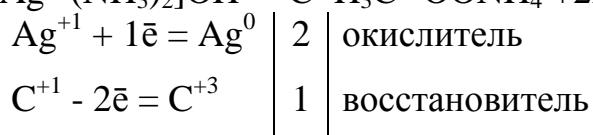
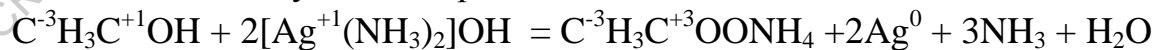




Рисунок 10 – Результат реакции «серебряного зеркала»

Знаете ли Вы?

Реакцию «серебряного зеркала» широко использовали для получения зеркал и елочных игрушек (рисунок 11).

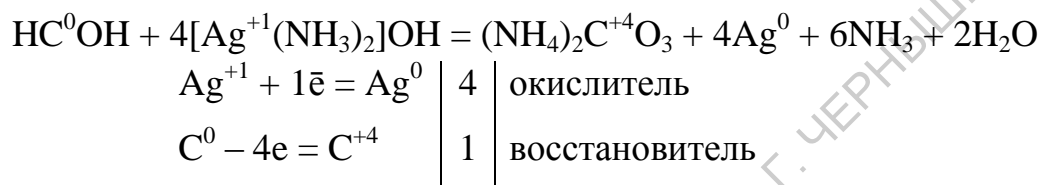


Рисунок 11 - Зеркало и елочные игрушки с серебряным покрытием

Как известно, альдегиды окисляются до карбоновых кислот, и многие, как и в схеме реакции, записывают продуктом реакции карбоновую кислоту, не учитывая, что среда реакции основная за счет избытка аммиака ($\text{Ag}_2\text{O} +$

NH_3) и образовавшаяся карбоновая кислота нейтрализуется аммиаком с образованием аммонийной соли карбоновой кислоты.

Метановый альдегид (формальдегид) в реакции «серебряного зеркала» окисляется до углекислого газа, т.к. метановая кислота содержит альдегидную группу и мгновенно окисляется до углекислого газа, который взаимодействует с водным раствором аммиака с образованием карбоната аммония:



Гидроксид серебра (I) удается получить путем взаимодействия нитрата серебра (I) со щелочью при очень низкой температуре, равной -50°C .

Из соединений серебра (I) наиболее широкое применение имеет нитрат серебра AgNO_3 . Водный раствор соли имеет нейтральную среду из-за отсутствия процесса гидролиза.

Знаете ли Вы?

В старину часто использовали раствор, который представляет собой раствор серебра в азотной кислоте, по сути нитрат серебра...

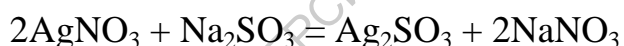
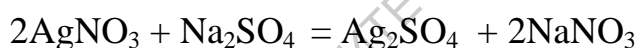
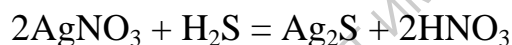
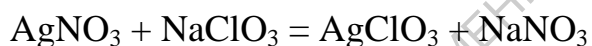
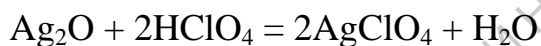
Знаете ли Вы?

Получение нитрата серебра приписывают монаху и алхимику Бонавентуре (121-1274). Позднее нитрат серебра («ляпис», «адский камень») рекомендовал для медицинских целей итальянский врач и алхимик Анджело Сала (1576-1637).

Знаете ли Вы?

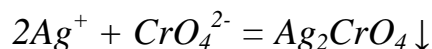
«Камень адский» – «ляпис» – плавная смесь $AgNO_3$ и KNO_3 .

К особенностям химии серебра (I) относится то, что соли серебра не образуют кристаллогидратов. Многие соли серебра (I) чаще всего малорастворимы в воде, что позволяет использовать реакции их образования для идентификации анионов. Соли серебра (I) получают растворением серебра (оксида Ag_2O) в кислотах или по реакциям обмена:



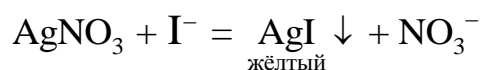
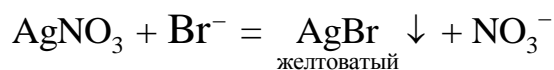
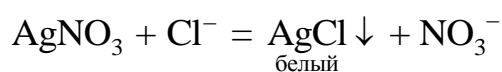
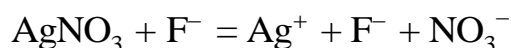
Знаете ли Вы?

Качественной реакцией на катион серебра считают образование **карминового** осадка хромата серебра



Указанную реакцию можно использовать и для определения соединений хрома.

Нитрат серебра является реагентом для определения галогенид-ионов:



Растворимость галогенидов серебра уменьшается от AgF к AgI , что видно из сравнения соответствующих величин ПР.

Хлорид серебра AgCl — белый творожистый осадок, $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$;

бромид серебра AgBr — желтоватый творожистый осадок, $\text{ПР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$;

йодид серебра AgI — жёлтый творожистый осадок, $\text{ПР} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Фторид серебра AgF хорошо растворим в воде.

Знаете ли Вы?

Сообщения о хлориде серебра появились еще в XVI в. В 1562 г. Это вещество выделил Джованни Баттиста Делла Порта (1537-1615), а в 1597 г. — Андреас Либавий (1550-1616). Йодид серебра получен много позже — в 1813 г. Жозефом Луи Гей-Люссаком (1778-1850).

Пример. Рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции диспропорционирования иона серебра(I): $2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Ag}^{2+}$. Какой вывод о сравнительной устойчивости степеней окисления серебра можно сделать на основании данных расчетов?

Решение.



$\Delta E_r^\circ = E_{\text{окисл}}^\circ - E_{\text{восст}}^\circ = 0,799 - 1,980 = -1,181 \text{ В} < 0$, следовательно, реакция не протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Из полученных данных видно, что наиболее устойчивая степень окисления серебра +1.

$K_p = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 10^{\frac{-1,181}{0,059}} = 10^{-20} \rightarrow$ равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Пример. Используя справочные данные $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$; $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-12}$; $\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$, определите, какое вещество первым выпадает в осадок при добавлении 0,1 М раствора нитрата серебра к 1 л раствора, содержащего по 0,1 М хлорида, хромата и йодида натрия?

Решение.

Запишем уравнения диссоциации слабых электролитов:



Концентрация ионов серебра, определяемая из ПР, для хлорида серебра: $\sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

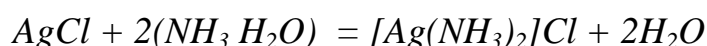
для хромата серебра: $\sqrt{1,0 \cdot 10^{-12}} = 0,63 \cdot 10^{-4} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

для иодида серебра: $\sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

В растворе: произведение ионов труднорастворимой соли $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0,1 \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (0,1)^2 \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 0,1 \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-2}$. Первым выпадает в осадок иодид серебра, так как для превышения его ПР требуется меньшая концентрация ионов Ag^+ .

Пример. Объясните, почему хлорид серебра лучше химически растворяется в 1 М растворе аммиака, чем в таком же растворе, содержащем хлорид аммония с концентрацией 1 моль/л.

Решение. Запишем уравнение реакции растворения хлорида серебра в растворе аммиака с образованием комплексного соединения хлорида диамминсеребра (I):

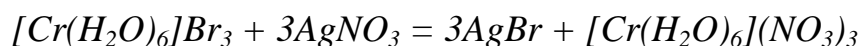


Хлорид аммония как сильный электролит в растворе полностью диссоциирует:

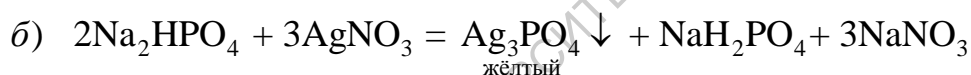
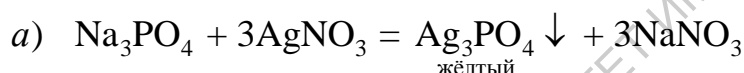
$\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$, что приводит к увеличению в растворе хлорид-ионов и поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает смещение равновесия влево, т.е. растворимость хлорида серебра уменьшается.

Пример. Из раствора, содержащего 0,25 моль $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при добавлении избытка AgNO_3 выпадает в осадок 0,75 моль AgBr . Установите правильную формулу комплексного соединения.

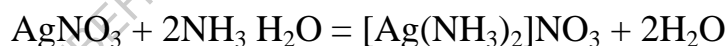
Решение. По условию задачи, количество вещества AgBr в 3 раза больше количества вещества бромид-ионов. Следовательно, во внешней сфере комплексного соединения находится 3 бромид-иона и формула вещества: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$. Взаимодействие его с раствором нитрата серебра происходит в соответствии с уравнением реакции:



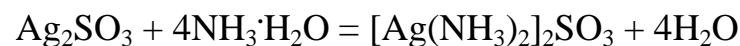
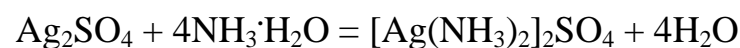
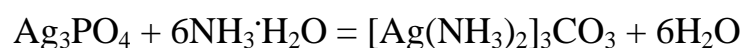
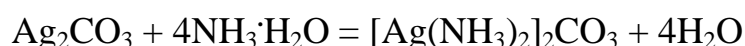
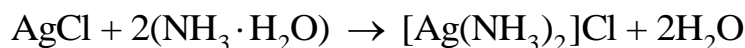
Нитрат серебра AgNO_3 используют для качественного определения фосфат-ионов. Ортофосфат серебра Ag_3PO_4 , ПР – $1,8 \cdot 10^{-18}$ – осадок желтого цвета, образуется в среде, близкой к нейтральной, растворяется в кислых и щелочных растворах. Различная окраска серебряных солей фосфорных кислот позволяет идентифицировать метафосфат-, ортофосфат- и пиррофосфат-ионы (тема «Фосфор и его соединения»)



Образование комплексов серебра наблюдается при взаимодействии с концентрированными растворами аммиака и цианидов:



Малорастворимые соли серебра можно перевести в раствор, превращая их в прочные аммиачные комплексы:



Однако AgI не растворяется в аммиаке с образованием аналогичного комплекса. Различие в свойствах галогенидов серебра можно объяснить, рассчитав $K_{\text{равн}}$ соответствующих реакций.

Запишем уравнение реакции растворения AgCl в водном растворе аммиака в ионном виде:

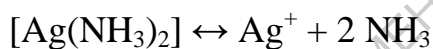


Составим выражение для $K_{\text{равн}}$.

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

Запишем выражение $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Диссоциацию комплексного иона



можно охарактеризовать

$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 1,74 \cdot 10^7$$

Числитель и знаменатель в выражении для $K_{\text{равн.}}$ умножим на $[\text{Ag}^+]$:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{Ag}^+]}$$

и выделим $K_{\text{уст.}}$ и ПР

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{Ag}^+]} \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Ag}^+] = K_{\text{уст.}} \cdot \text{ПР} = 1,74 \cdot 10^7 \cdot 1,78 \cdot 10^{-10} = 3,09 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{AgBr} \text{ — } K_{\text{равн.}} = K_{\text{уст.}} \cdot \text{ПР} = 1,74 \cdot 10^7 \cdot 5,3 \cdot 10^{-13} = 9,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{AgI} \text{ — } K_{\text{равн.}} = K_{\text{уст.}} \cdot \text{ПР} = 1,74 \cdot 10^7 \cdot 8,3 \cdot 10^{-17} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

Значения $K_{\text{равн.}}$ для растворения галогенидов серебра в водном растворе аммиака резко уменьшаются при переходе от AgCl к AgI. Несмотря на то, что $K_{\text{равн.}}$ для растворения AgCl < 1 , растворение AgCl наблюдается, т. к. имеется избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Уменьшение растворимости можно предсказать, если рассмотреть только лишь соответствующие значения ПР :

$$P.P.(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}; P.P.(AgBr) = 5,3 \cdot 10^{-13}; P.P.(AgI) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

Уменьшение P.P. галогенидов серебра указывает на то, что в данном ряду происходит уменьшение в растворе концентрации $[Ag^+]$ (рассчитанной из величины P.P.).

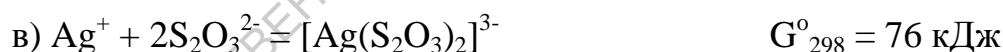
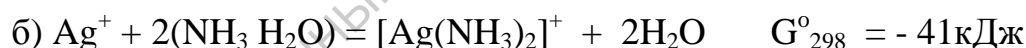
Из подобных реакций большое значение имеет реакция растворения галогенидов серебра в растворах тиосульфата натрия:



Знаете ли Вы?

тиосульфатные комплексы серебра изучили в 1933 г. Г. Бассет и Дж. Т.Лемон.

Пример. Реакции образования некоторых комплексов серебра (I) в водном растворе (при 25°C) характеризуются следующими значениями стандартной энергии Гиббса:



На основании этих данных сделайте вывод о термодинамической возможности и полноте образования указанных комплексов в водном растворе при стандартных условиях.

Решение. Как видно из приведенных значений энергии Гиббса термодинамически наиболее возможной является реакция образования цианидного комплекса; чем меньше значение энергии Гиббса, тем более устойчиво соединение. Подтверждением этому являются значения констант устойчивости комплексов:

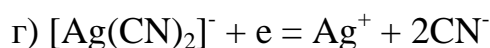
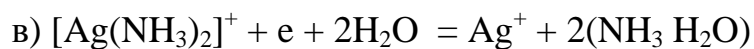
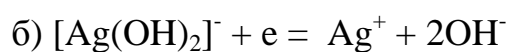
$$K_{уст.} ([AgCl_2]^-) = 1,1 \cdot 10^5$$

$$K_{уст.} ([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,74 \cdot 10^7$$

$$K_{уст.} ([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 2,88 \cdot 10^{13}$$

$$K_{уст.} ([Ag(CN)_2]^-) = 7,08 \cdot 10^{19}$$

Пример. Сравните значения стандартных потенциалов следующих полуреакций восстановления:



Укажите причину постепенного снижения восстановительного потенциала пары Ag^+/Ag^0 в этом ряду полуреакций.

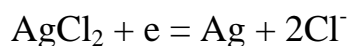
Решение. Образование комплексных соединений участниками окислительно – восстановительных реакций существенно влияет на их окислительно – восстановительные потенциалы:

$$E^0([\text{AgL}_2]^-/\text{Ag}^0) = E^0\text{Ag}^+/\text{Ag}^0 - 0,059 \lg K_{\text{уст.}}([\text{AgL}_2]^-)$$

Как видно из данного уравнения величина восстановительного потенциала зависит от значения величины константы устойчивости образующихся комплексов. Чем больше константа устойчивости (чем сильнее лиганд, образующий комплекс), тем меньше восстановительный потенциал полуреакции. Значения соответствующих констант устойчивости комплексов: $1,0 \cdot 10^4$; $1,74 \cdot 10^7$; $2,98 \cdot 10^{18}$.

Если в справочной литературе отсутствуют необходимые стандартные потенциалы комплексных частиц, то их можно рассчитать, используя уравнение Нернста.

Пример. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции:



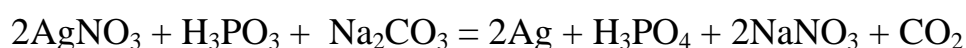
Решение. Составим уравнение Нернста для полуреакции:

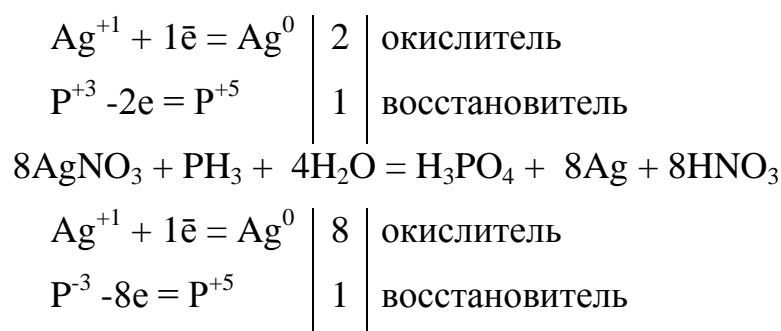
$$E^0([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

Условия стандартизации: концентрации комплексного иона и хлорид-ионов равны 1 моль/л. Концентрация $[\text{Ag}^+] = K_{\text{нест.}}$.

$$\text{Тогда } E^0([\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \lg K_{\text{нест.}} = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,059 \text{p}K_{\text{нест.}} = 0,8 - 0,059 \cdot 5,04 = 0,5 \text{ В.}$$

Как и другие соединения серебра (I) нитрат серебра проявляет сильные окислительные свойства:



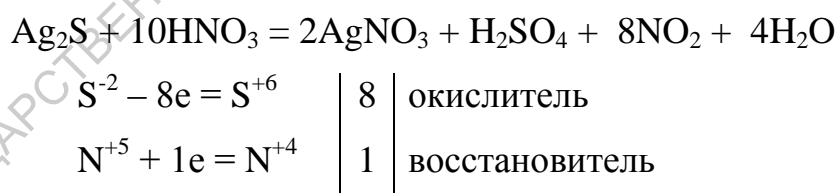


Сульфид серебра (I) — Ag_2S — самая малорастворимая соль серебра ($\text{ПР} = 2,0 \cdot 10^{-50}$). Относится к сульфидам нерастворимым в воде и нерастворимым в кислотах-неокислителях. В растворимое состояние можно перевести взаимодействием с концентрированными растворами кислот-окислителей.

Знаете ли Вы?

сульфид серебра исследовали в 1871г немецкий ученые Густав Розе (1798-1873) и Р. Финкелер.

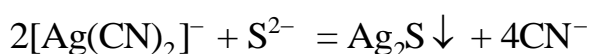
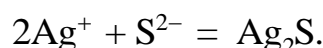
Сульфид серебра (I) можно перевести в растворимые соединения действием концентрированной азотной кислоты:



или разбавленной азотной кислоты:



Сульфид серебра (I) осаждается при действии сульфид-ионов на любое другое соединение серебра в растворе:



Последнее уравнение реакции указывает на то, что самое прочное комплексное соединение серебра разрушается под действием сульфид-ионов.

$K_{\text{равн}}$ для данного процесса имеет вид:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CN}^-]^4}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}$$

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$$

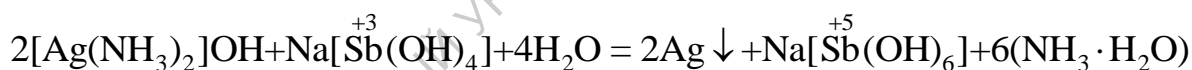
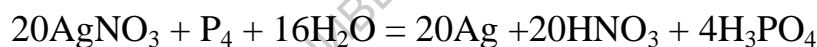
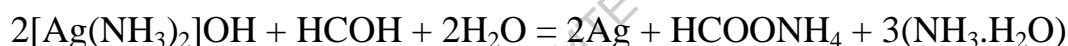
$$K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}$$

Числитель и знаменатель в выражении $K_{\text{равн.}}$ умножим на $[\text{Ag}^+]^2$

$$\begin{aligned} K_{\text{равн.}} &= \frac{[\text{CN}^-]^4 \cdot [\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]^2 \cdot \underbrace{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2}_{\text{ПР}}} = \frac{1}{K_{\text{уст.}} \cdot \text{ПР}} = \\ &= \frac{1}{7,08 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{-50}} = \frac{1}{1,4 \cdot 10^{-69}} = 0,7 \cdot 10^{69} \end{aligned}$$

$K_{\text{равн.}} \gg 1$. Реакция протекает практически мгновенно.

Соли серебра (I) обладают ярко выраженными окислительными свойствами:



В присутствии сильного окислителя Ag^{+1} переходит в Ag^{+3} :

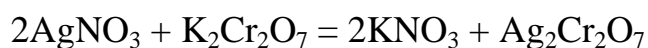
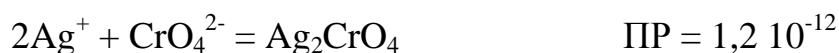
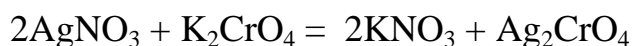


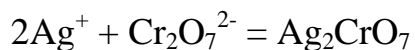
Соединение AgNO_3 термически неустойчиво:



Реакция протекает с образованием Ag , т. к. оксид Ag_2O термически неустойчив (ΔG_f^0 для $\text{Ag}_2\text{O} = -11,1$ кДж/моль) и разлагается при нагревании.

При взаимодействии нитрата серебра с хроматом и дихроматом калия образуются красно-оранжевый осадок хромата серебра и темно-красный осадок дихромата серебра:



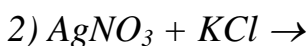
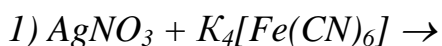


$$\text{ПР} = 2,0 \cdot 10^{-7}$$

На использовании данных реакций основан метод определения серебра в природных и технических объектах, который состоит в нанесении на исследуемую поверхность капли концентрированной азотной кислоты и кристаллического дихромата калия. Выпадающий красный осадок - свидетельство присутствия серебра.

ПРОВЕРЬ СЕБЯ...

Какую реакцию можно использовать как качественную для обнаружения ионов серебра (I) в водном растворе:



Пример. Укажите, какие продукты в первую очередь будут выделяться на катоде и аноде при электролизе расплава смеси CuCl_2 и AgBr .

Решение. В расплаве указанные соли образуют ионы:



На катоде происходит процесс: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$, так как чем меньше активность металла, тем легче его катион разряжается на катоде.

На аноде происходит процесс: $2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$, поскольку бромид-ион обладает более сильными восстановительными свойствами.

Пример. По методу валентных связей с учетом теории кристаллического поля определите тип гибридизации центрального атома и предскажите геометрическую форму комплексов:



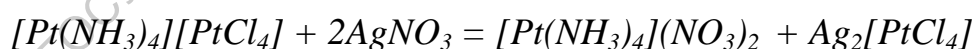
Решение. Выберем среди указанных комплексов соединения, образованные Э^+ , это: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

Химическая связь в данных комплексах образована по донорно-акцепторному механизму, донорами электронов являются лиганды: молекулы аммиака и цианид-ионы (монодентатные лиганды) и тиосульфат

–ионы (бидентатный лиганд). Акцептор электронов – катион Э^+ . Электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^0np^0$. В образовании двух связей с монодентатными лигандами принимают участие внешние ns - и np -орбитали, тип гибридизации центрального атома sp , геометрическая форма комплексов линейная, отсутствуют неспаренные электроны, комплексный ион диамагнитен.

Пример. Изомер состава $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ представляет собой нерастворимое твердое вещество, которое при перетираии с нитратом серебра образует $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и новую твердую фазу состава $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$. Приведите структуры и назовите каждое из трех соединений платины(II).

Решение. Условие задания указывает на отсутствие хлорид-ионов во внешней сфере комплекса, условие электронейтральности соответствует проявлению металлом-комплесообразователем степени окисления $2+$, число монодентатных лигандов, равно 4. Все взятое указывает на образование комплекса без внешней сферы: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Образование в качестве продуктов реакции комплексных соединений $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ дает основание считать, что исходное вещество содержит комплексный катион и комплексный анион с катионом платины как металла-комплесообразователя: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Тогда реакцию взаимодействия можно представить уравнением:



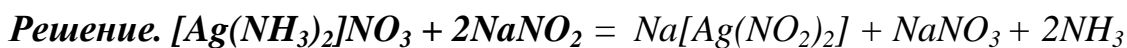
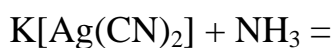
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ - нитрат тетраамминплатины(II)

$\text{Ag}_2[\text{PtCl}_4]$ - тетрахлороплатинат (II) серебра(I)

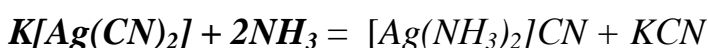
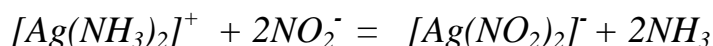
Пример. Определите, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов, напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:





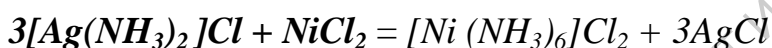
$$K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,74 \cdot 10^7; \quad K_{уст}([Ag(NO_2)_2]) = 6,76 \cdot 10^2$$

Равновесие в реакциях всегда смещается в сторону образования более слабого электролита; следовательно, влево, в сторону обратной реакции.



$$K_{уст}([Ag(CN)_2]^-) = 7,08 \cdot 10^{19}; \quad K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,74 \cdot 10^7;$$

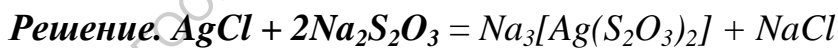
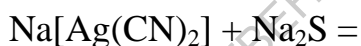
Равновесие смещено в сторону обратной реакции, в сторону образования более устойчивого комплексного соединения.



$$K_{уст}([Ag(NH_3)_2]^+) = 1,74 \cdot 10^7; \quad K_{уст}([Ni(NH_3)_6]^{2+}) = 1,02 \cdot 10^8$$

Система находится в равновесии, т.к. комплексы приблизительно одинаковые по устойчивости.

Пример. Составьте уравнение и рассчитайте $K_{равн}$ реакции:



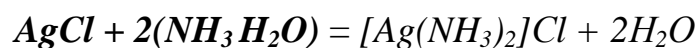
$$K_{равн} = K_{уст} \cdot ПР. \quad K_{уст}([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 2,88 \cdot 10^{13}. \quad ПР(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

$$K_{равн} = 2,88 \cdot 10^{13} \cdot 1,78 \cdot 10^{-10} = 1,62 \cdot 10^3 \quad K_{равн} \text{ больше } 1. \text{ Равновесие смещено в сторону прямой реакции.}$$

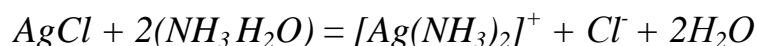
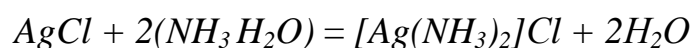


$$K_{равн} = \frac{1}{ПР \cdot K_{уст}} \quad K_{уст}([Ag(CN)_2]^-) = 7,08 \cdot 10^{19} \quad ПР(Ag_2S) = 2 \cdot 10^{-50}$$

$K_{равн} \gg 1$. Равновесие смещено в сторону прямой реакции.

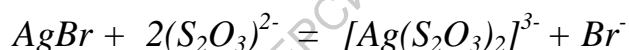
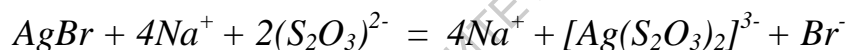


$K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,74 \cdot 10^7$; $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$. $K_{\text{равн}} = K_{\text{уст}} \cdot \text{PP} = 1,74 \cdot 10^7 \cdot 1,78 \cdot 10^{-10} = 10^{-3}$. Равновесие смещено в сторону обратной реакции, при использовании концентрированного раствора аммиака происходит смещение равновесия вправо и растворение осадка с образованием комплексного аммиачного комплекса серебра.



$K_{\text{равн}} = K_{\text{уст}} \cdot \text{PP}$. $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2,88 \cdot 10^{13}$; $\text{PP}(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$;

$K_{\text{равн}} = 2,88 \cdot 10^{13} \cdot 5,3 \cdot 10^{-13} = 15,26$. Равновесие смещено в сторону прямой реакции, растворение осадка бромида серебра происходит самопроизвольно.



8. Соединения золота (I)

Оксид золота (I) Au_2O получают осторожным нагреванием до 200°C гидроксида золота (I):



AuOH ($\text{Au}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) образуется при слабом нагревании суспензии AuBr в растворе гидроксида калия. Моногалогениды золота (I) неустойчивые вещества; малорастворимы в воде:

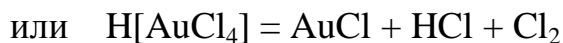
$\text{PP}(\text{AuCl}) = 2,0 \cdot 10^{-13}$; $\text{PP}(\text{AuBr}) = 5,0 \cdot 10^{-17}$; $\text{PP}(\text{AuI}) = 1,6 \cdot 10^{-23}$.

Растворяются в концентрированных растворах галогеноводородных кислот и галогенидов щелочных металлов благодаря образованию комплексов $[\text{AuHal}_2]$ более устойчивых, чем для меди (I) и серебра (I). При действии воды галогениды золота (I) гидролизуются и диспропорционируют:



Склонность к диспропорционированию уменьшается при переходе от хлорид-иона к иодид-иону.

Моногалогениды золота (I) образуются при термоллизе соответствующих тригалогенидов:



Иодид золота (I) получают действием иодида калия на тетрахлоороаурат (III) водорода:



Для синтеза Au_2S используют цианидные комплексы золота (I):



9. Соединения серебра (II)

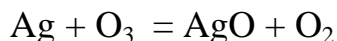
Известны соединения Ag^{+2} , но они не получили пока значительного применения. Установлено, что AgO не содержит Ag(II) т.е. это смешанный оксид $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$. Химическими методами доказано, что AgO нельзя представить как пероксид Ag [Ag—O—O—Ag]. Проявляет сильные окислительные свойства:



Синтез проводят при нагревании до 90°C растворов нитрата серебра и щелочи в присутствии пероксидисульфата калия:

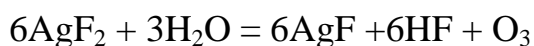
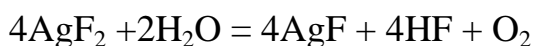


Или при взаимодействии O_3 с металлическим серебром:

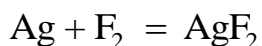


Гидроксиды серебра (II) неизвестны.

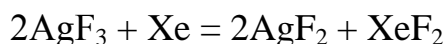
AgF_2 — темно-коричневое кристаллическое вещество, сильный фторокислитель и сильный фторирующий агент:



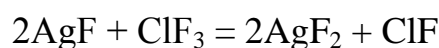
Фторид AgF_2 получается при действии фтора на "молекулярное" серебро:



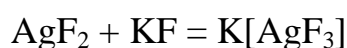
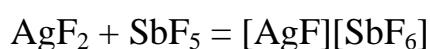
при взаимодействии фторида серебра (III) с ксеноном:



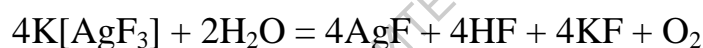
или фторида серебра (I) с фторидом хлора ((III)):



Фторид серебра (II) взаимодействует с другими фторидами с образованием комплексов:



Комплексный фторид серебра (II) проявляет сильные окислительные свойства, и окисляет воду:



процесс окисления воды идет через образование атомарного кислорода, поэтому в качестве примеси образуется озон:



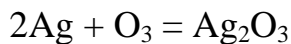
Из производных $\text{Ag}(\text{II})$ более или менее устойчивы AgF_2 и некоторые комплексные соединения с органическими лигандами.

Серебро (II) образует фторидные комплексы $(\text{ЩЭ})[\text{AgF}_3]$, $(\text{ЩЭ})_2[\text{AgF}_4]$ и $(\text{ЩЗЭ})[\text{AgF}_4]$, $\text{Ba}_2[\text{AgF}_6]$, с дипиридилем и фенантролином. Измеренный магнитный момент этих комплексов, близкий к рассчитанному для d^{10} -электронной конфигурации (около 2 мБ), подтверждает степень окисления +2 у серебра.

Для золота (II) комплексные соединения не получены. Если бы комплексообразование золота (II) состоялось, то произошло бы диспропорционирование $2\text{Au}^{2+} = \text{Au}^+ + \text{Au}^{3+}$, что энергетически более выгодно.

10. Соединения серебра (III)

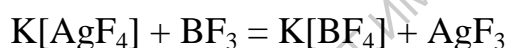
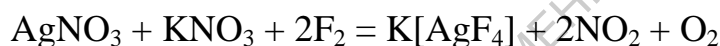
Ag_2O_3 образуется при анодном окислении перхлората серебра или при действии озона на серебро в кислой среде:



Гидроксид серебра (III) неизвестен.

Серебро (III), как и медь (III), стабилизируется в комплексах с лигандами, способными противостоять сильному окислительному действию катиона серебра (III).

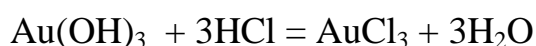
Соединения серебра (III) можно получить при взаимодействии нитрата серебра с сильными окислителями:



Действием молекулярного фтора на фторокомплекс серебра (III) в присутствии избытка фторида цезия получено соединение $\text{Cs}_2[\text{AgF}_6]$, которое можно было бы считать производным серебра(IV). Исследования показали, что это соединения представляет собой смешанно-валентный фторокомплекс серебра (III) и серебра (V). Серебро (III), как и медь (III), стабилизируется в комплексах с лигандами, способными противостоять сильному окислительному действию катиона серебра (III).

11. Соединения золота (III)

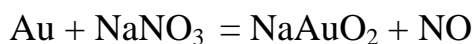
Оксид золота Au_2O_3 получают, нагревая при 100°C оксогидроксид $\text{AuO}(\text{OH})$, который образуется при обезвоживании $\text{Au}(\text{OH})_3$. $\text{Au}(\text{OH})_3$ проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных. Растворяется в сильных кислотах с образованием солей, содержащих катионы золота (III):



и в щелочах с образованием солей, содержащих золото (III) в анионе:



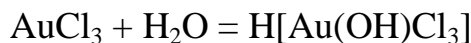
Методом твердофазного синтеза можно получить:



Взаимодействуя с галогеноводородными кислотами и их солями, галогениды золота (III) стабилизируются, переходя в комплексы $[\text{AuHal}_4]^-$:



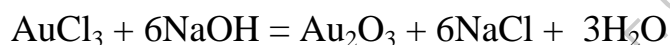
Подвергаются гидролизу:



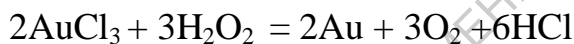
Неустойчивы:



Под воздействием щелочей образует оксид золота (III):



Хлориды золота (III) проявляют сильные окислительные свойства:



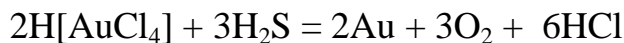
При пропускании сероводорода образуется сульфид золота (III):



Сульфид золота (III) можно получить пропусканием H_2S над $\text{Li}[\text{AuCl}_4]$ $2\text{H}_2\text{O}$ при низкой температуре с последующей экстракцией продукта спиртом:



Сульфид Au_2S_3 синтезируют также взаимодействием раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с H_2S при низкой температуре:



Комплексы золота (III) многочисленны и широко используются на практике, так как они более устойчивы в термическом и окислительно-восстановительном отношении, чем простые соли, которые к тому же сильно гидролизуются в растворе.

Самым доступным комплексом золота (III) является тетрахлорозолотая кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Получены соли этой кислоты. Очень высокую устойчивость имеют роданидные и цианидные комплексные соединения золота (III) $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$ и $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, константы устойчивости которых

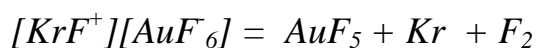
равны соответственно 10^{42} и 10^{56} . Известно большое число комплексов золота (III) с органическими полидентатными лигандами.

12. Соединения золота (V)

Из комплексных соединений золота (V) известны фтороаураты, имеющие состав $R^+[AuF_6]^-$, где $R^+ = O_2^+, NO^+$ и катионы, содержащие фториды криптона и ксенона, например $[KrF^+]$. Получены также фтороаураты (ЩЭ) $[AuF_6]$, где ЩЭ = Li- Cs и $M[AuF_6]_2$, где M = Mg-Ba. Фтороаураты термически неустойчивы и термолиз носит многоступенчатый характер, что дает основание предполагать диспропорционирование соединений золота (V) на Au(III) (или Au⁰) и золото в более высокой степени окисления чем +5.

Комплексы серебра и золота участвуют в важнейших технологических процедурах, в фотографии, микроэлектронике, а также в органическом и неорганическом синтезе.

Пентафторид золота AuF_5 вещество желто-коричневого цвета, легко гидролизуеться на влажном воздухе. Проявляет свойства сильного окислителя, имеет полимерное строение. Получен действием на золотую фольгу раствора KrF_2 в безводном HF при 0 – 20°C с последующим осторожным разложением образующегося на первой стадии $[KrF^+][AuF_6^-]$ в динамическом вакууме при 40 - 60°C:



Гептафторид золота AuF_7 – летучее кристаллическое вещество (при – 196°C) достаточно устойчивое в вакууме. Разлагается при комнатной температуре:



В продуктах гидролиза AuF_7 обнаружены оксид золота (III) и золото в нулевой степени окисления. Гептафторид золота удалось получить путем взаимодействия атомов фтора с твердым AuF_5 . Первоначально

образующийся при этом газообразный фторид золота AuF_6 быстро диспропорционирует:

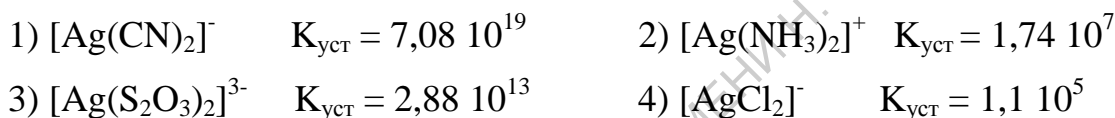


Выход фторида золота AuF_7 очень низок, однако состав фторида и степень окисления +7 для золота установлены.

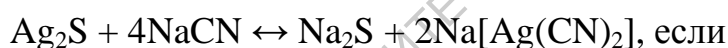
13. Тестовые задания для самоконтроля

Каждый студент может проверить степень усвоения изученного материала с помощью заданий:

1. Наибольшее количество катионов серебра содержит раствор соли, содержащие комплексные ионы:

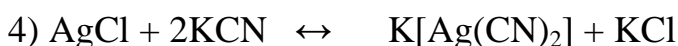
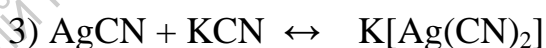
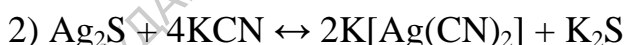
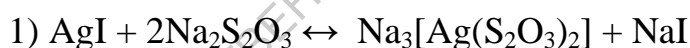


2. В каком направлении смещено равновесие в системе:



- 1) в направлении прямой реакции
- 2) в направлении обратной реакции

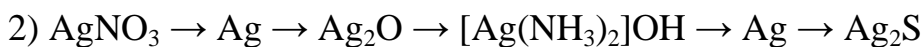
3. Рассчитайте константу равновесия в системе:



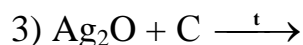
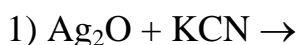
4. Допишите уравнение реакции и рассчитайте ЭДС окислительно-восстановительных процессов, протекающих по схеме:



5. Напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Укажите реакцию или реакции, в которых соединения серебра проявляют окислительные свойства:



7. Сильные основные свойства гидроксида серебра (I) можно подтвердить:

1) реакцией взаимодействия Ag_2O с водой;

2) реакцией взаимодействия Ag_2O с водным раствором аммиака;

3) нейтральным значением pH водного раствора AgNO_3 ;

4) хорошей растворимостью AgNO_3 .

8. В водном растворе равновесие $2\text{Ag}^{+1} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Ag}^{+2}$ смещается влево, если образуется:

1) малорастворимое соединение $\text{Ag}(\text{I})$ 3) устойчивый комплекс $\text{Ag}(\text{I})$

2) малорастворимое соединение $\text{Ag}(\text{II})$ 4) устойчивый комплекс $\text{Ag}(\text{II})$

9. При термическом разложении AgNO_3 образуются:

1) Ag 2) Ag_2O 3) NO_2 4) NO 5) O_2

10. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части уравнения:



11. В водном растворе равновесие $2\text{Ag}^{+1} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Ag}^{+2}$ смещается вправо при добавлении растворов:

1) H_2SO_4 2) HI 3) NH_3 4) NaOH 5) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

12. В водном растворе равновесие $\text{AgBr} + 2\text{NH}_3_{\text{водн.}} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ смещается вправо при:

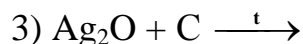
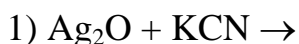
1) введении избытка NH_3

3) введении избытка KBr

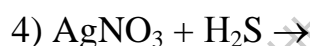
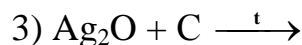
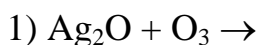
2) введении избытка AgNO_3

4) введении NaOH

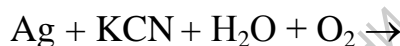
13. Укажите реакцию или реакции, в которых соединения серебра проявляют окислительные свойства:



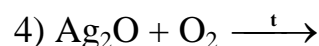
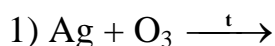
14. Укажите реакцию или реакции, в которых соединения серебра проявляют восстановительные свойства:



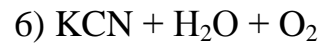
15. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части уравнения:



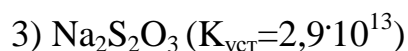
16. В результате каких реакций образуется оксид серебра (II):



17. Металлическое серебро растворяется в растворах:



18. Хлорид серебра ($\text{IP}=1,78 \cdot 10^{-10}$) можно растворить в стандартных условиях в водных растворах с образованием комплексных соединений:



19. Напишите уравнение реакции взаимодействия $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ с метановой кислотой при нагревании и укажите коэффициент перед продуктом восстановления.

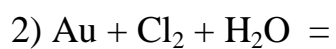
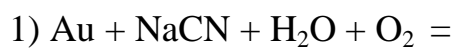
20. Напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения



21. Напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения



22. Допишите уравнения реакций и рассчитайте ЭДС окислительно-восстановительных процессов, протекающих по схеме:



Чтобы быть уверенными в своих знаниях, советуем прописывать при ответе все необходимые реакции и расчеты.

Желаем успеха!

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 1. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 кн. Кн. II / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. М.: Химия, 2001. –583 с.
2. Н.С. Ахметов Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 3-е изд., –М.: Высш. шк., 1998. –743 с.
3. Задачи и вопросы по неорганической химии. Учеб. пособие / Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева. М.: Мир, 2004. – 367 с.
4. Неорганическая химия. Ч. II: Учебник / Спицын В.И., Мартыненко Л.И. –М.: Изд-во МГУ, 1994. –624 с.
5. Общая и неорганическая химия в вопросах: Пособие для вузов / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд. – М.: Дрофа, 2004. –304 с.
6. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах. Т.2/Ю.Д.Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьева, А.Ю.Цивадзе.-2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ: «Академкнига», 2007.-670 с.
7. Химические свойства неорганических веществ / Под ред. Р.А.Лидина.- 5-е изд., стер.- М.: КолосС, 2006. – 480 с.
8. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями /Ю.М.Коренев, А.Н.Григорьев, Н.Н.Желиговская, К.М.Дунаева.- М.:Мир, 2004.-368с.
9. Гольбрайх З.Е., Маслов Е.А. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие для хим.-технол. спец.вузов.-5-е изд., перераб. и доп. – М.:Высш.шк., 1997. – 384 с.
10. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студ. Высш. Учеб. Заведений / Под ред. проф. Б.Д. Степина. – М.: Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2003. – 336 с.

11. Лунин В.В. Химия. Всероссийские олимпиады. Вып. 1 / В.В. Лунин., О.В. Архангельская, И.А. Тюлбков; под ред. в.В. Лунина. – М.: Просвещение, 2010. – 191 с.

12. Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Марахова А.И., Станишевский Я.М. Наночастицы серебра: получение и применение в медицинских целях// журн. Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016 №1 (14). 66-69 с.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО