

ПОДГРУППА МЕДИ

По распространенности в природе элементы этой подгруппы стоят далеко позади соответствующих щелочных металлов. Если содержание самой меди в земной коре оценивается еще довольно большой величиной — 0,003%, то доля серебра составляет уже только $2 \cdot 10^{-6}\%$, а золота — $5 \cdot 10^{-8}\%$.



Медь и серебро встречаются главным образом в виде сернистых соединений и чаще всего совместно с сернистыми рудами других металлов. Из отдельных минералов меди наиболее важны халькопирит (CuFeS_2) и халькозин (Cu_2S). Гораздо меньшее промышленное значение имеют кислородсодержащие минералы — куприт (Cu_2O), малахит $[(\text{CuOH})_2\text{CO}_3]$ и др.

Сернистое серебро как отдельный минерал (аргентит — Ag_2S) встречается сравнительно редко. Напротив, весьма обычно нахождение Ag_2S в виде примеси к сернистым рудам Pb, Zn и Cu.

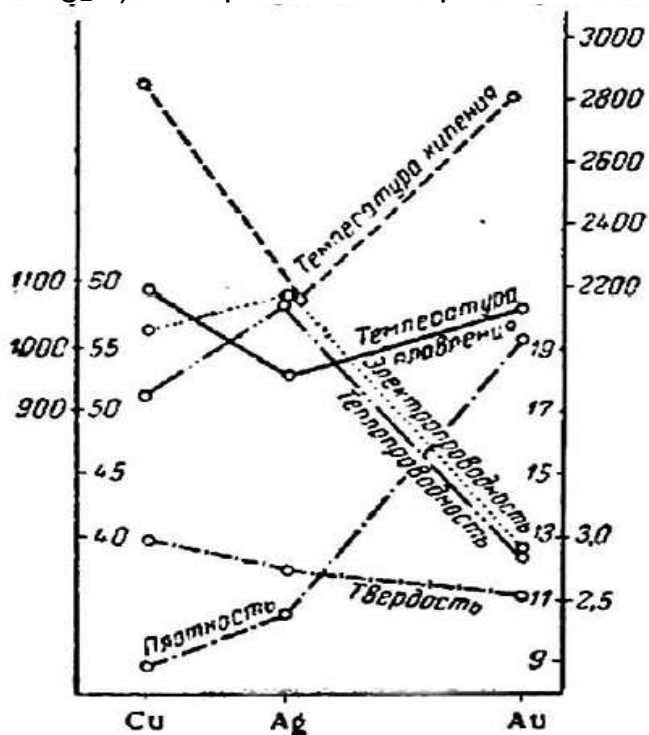


Рис. XIII-30. Физические свойства Cu, Ag и Au.

Из природных соединений золота с другими элементами наиболее характерны теллуристые минералы — калаверит (AuTe_2) и др. Однако гораздо более обычной формой природного нахождения золота является самородное состояние: в виде вкраплений в горных породах, россыпей золотого песка и отдельных самородков, иногда значительной массы. Одной из наиболее богатых месторождениями золота стран является СССР.

Подобно золоту, иногда встречаются в самородном состоянии также серебро и медь. Вероятно, именно поэтому все три элемента и были известны человечеству еще в самой глубокой древности. Из них медь являлась, по-видимому, первым металлом, широко использованным для

изготовления орудий труда.

В элементарном состоянии Cu, Ag и Au представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Их важнейшие константы сопоставлены в приводимой таблице, а характер изменения свойств по подгруппе виден на рис XIII-30.

	Cu	Ag	Au
Плотность, $г/см^3$	9,0	10,5	19,3
Твердость (алмаз =10)	3,0	2,7	2,5
Электропроводность (Hg= 1)	67	59	40
Теплопроводность (Hg= 1)	51	57	39
Температура плавления, °C	1085	962	1064
Температура кипения, °C	2880	2160	2850

Все три металла характеризуются значительными плотностями, довольно высокими температурами плавления и сравнительно малой твердостью. Их тягучесть и ковкость исключительно велики. Из любого металла можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 мм (которая примерно в 50 раз тоньше человеческого волоса), а путемковки или прокатки Au получают листочки («золотую фольгу») толщиной до 0,0001 мм. Они имеют в отраженном свете желтый, а в проходящем — зеленый цвет. По электро- и теплопроводности элементы подгруппы меди превосходят все остальные металлы.

Друг с другом и со многими другими металлами Cu, Ag и Au образуют сплавы. В частности, все они сплавляются со ртутью (труднее остальных Cu). На легком образовании амальгамы основан иногда применяемый метод извлечения золота из содержащих его горных пород.

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду Cu — Ag — Au быстро уменьшается. Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых солей. С кислородом под обычным давлением непосредственно соединяется только медь (при нагревании), с серой — уже не только Cu, но и Ag. С водородом, азотом и углеродом Cu, Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах.

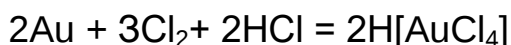
Значительно легче, чем с другими элементами, идет взаимодействие меди и ее аналогов со свободными хлором, бромом и иодом. Медь и серебро



Рис. XIII-31. Лев, пожирающий Солнце — символ растворения золота в царской водке (1572 г.).

медленно соединяются с ними уже при обычной температуре. Золото подобным же образом относится к бром, но с сухим хлором и иодом реагирует только при нагревании. В водном растворе хлора («хлорной воде») золото растворяется легко. При этих условиях реакция взаимодействия медленнее всего протекает у серебра ввиду образования на его поверхности слоя труднорастворимого AgCl .

В ряду напряжений все три элемента располагаются правее водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото — дальше всех остальных металлов. Поэтому в растворах таких кислот, как HCl , H_2SO_4 и т. п., при отсутствии окислителей не растворяется даже медь. В кислотах, одновременно являющихся окислителями (HNO_3 , горячая концентрированная H_2SO_4 и т. п.), медь и серебро растворяются легко, а золото лишь в том случае, когда окислительные свойства кислоты выражены особенно сильно (например, золото растворяется в горячей безводной H_2SeO_4). Хорошо растворяет его царская водка, что было известно еще алхимикам (рис. XIII-31). Лучшим растворителем Au является насыщенная хлором соляная кислота, взаимодействующая с золотом по уравнению



По отношению к сильным щелочам элементы подгруппы меди устойчивы.

В своих соединениях серебро главным образом одновалентно. Напротив, Cu и Au образуют по два довольно хорошо изученных ряда производных: Cu — одно- и двухвалентного, Au — одно- и трехвалентного элемента. Более устойчивы и практически важны в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Растворимые соединения Cu , Ag и Au ядовиты.

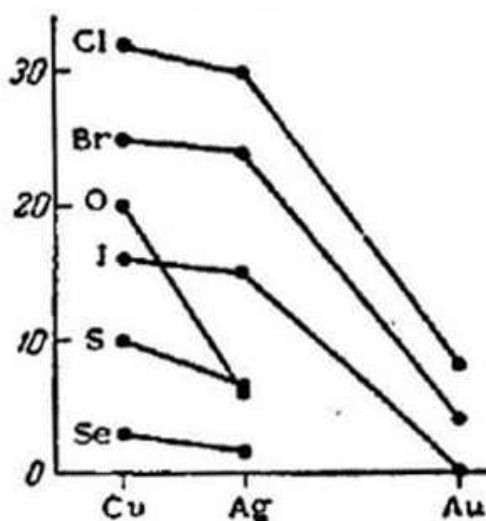


Рис. XIII-32. Теплоты образования соединений Cu^+ , Ag^+ и Au^+ (ккал/г-экв.).

Наиболее характерной особенностью большинства соединений рассматриваемых элементов является легкость восстановления их до металлов. В соответствии с положением в ряду напряжений легче всего восстанавливаются производные Au , труднее всего — Cu . Другой весьма характерной чертой является их склонность к комплексообразованию. Теплоты образования соединений одновалентных Cu , Ag и Au сопоставлены на рис. XIII-32. Как видно из него, при переходе от Cu к Au

они во всех случаях уменьшаются.

Окислы типа $\text{Э}_2\text{O}$ носят название закисей (Ag_2O иногда называют окисью серебра). Все они окрашены в характерные цвета: Cu_2O — красный, Ag_2O — темно-бурый, Au_2O — серо-фиолетовый.

В воде окислы $\text{Э}_2\text{O}$ почти нерастворимы и присоединяют ее с образованием гидроокисей ЭОН лишь незначительно. Наоборот, образующиеся при действии щелочей на соли одновалентных Cu, Ag и Au осадки гидроокисей легко отщепляют воду, частично переходя в соответствующие закиси.

Гидроокиси ЭОН являются основаниями средней силы. Так, влажная Ag_2O отчетливо окрашивает лакмусовую бумажку в синий цвет. С другой стороны, все рассматриваемые закиси несколько растворимы в крепких растворах щелочей, что указывает на наличие у них признаков амфотерности. Однако кислотная функция ЭОН выражена несравненно слабее основной и соответствующие ей соли не выделены.

В противоположность производным щелочных металлов многие соли с катионами Cu^+ , Ag^+ и Au^+ окрашены даже при наличии в молекуле бесцветного аниона. Особенно это относится к производным Au^+ , для которых характерен желтый цвет. В воде соли Cu^+ и Au^+ почти нерастворимы, причем во влажном состоянии и те и другие неустойчивы. Ввиду этого иметь с ними дело приходится редко.

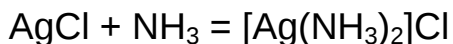
Напротив, соединения Ag^+ находят разнообразное применение. Хотя большинство солей Ag^+ малорастворимо в воде, однако для серебра известны и ряд хорошо растворимых. В водном растворе они обычно показывают нейтральную реакцию на лакмус. Наиболее практически важно азотнокислое серебро, которое получают по реакции



Эта хорошо растворимая в воде бесцветная соль служит одним из самых употребительных реактивов и обычным исходным продуктом для приготовления остальных соединений серебра. Из последних большое значение имеют почти нерастворимые в воде галоидные соли — белое AgCl , желтоватое AgBr и желтое AgI , так как идущий под действием света распад их с выделением металлического Ag лежит в основе фотографического процесса. Подобно галоидным солям, постепенно распадается под действием света и большинство других соединений серебра. Поэтому их (а также их растворы) хранят обычно в банках из темного стекла.

С рядом молекул и ионов (NH_3 , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.) соли одновалентных Cu, Ag и Au образуют комплексные соединения. Так как последние

большей частью хорошо растворимы, их образование влечет за собой растворение многих нерастворимых в воде исходных солей. Например, вследствие комплексообразования по схеме



нерастворимое в воде AgCl растворяется в NH_4OH . У производных Cu^+ и Au^+ комплексообразование часто сопровождается не только их растворением, но и повышением устойчивости.

Из соединений, в которых элементы подгруппы меди двухвалентны, хорошо изучены и имеют практическое значение только производные самой меди. Ее черная окись (CuO) иногда встречается в природе и легко может быть получена накаливанием Cu на воздухе. В воде она нерастворима, а в кислотах растворяется, образуя соответствующие соли.

Отвечающая окиси меди гидроокись $\text{Cu}(\text{OH})_2$ выделяется в виде голубого осадка при действии избытка щелочи на растворы солей Cu^{2+} . В воде она почти нерастворима, а при нагревании легко переходит в CuO . Переход этот происходит даже при кипячении содержащей $\text{Cu}(\text{OH})_2$ жидкости.

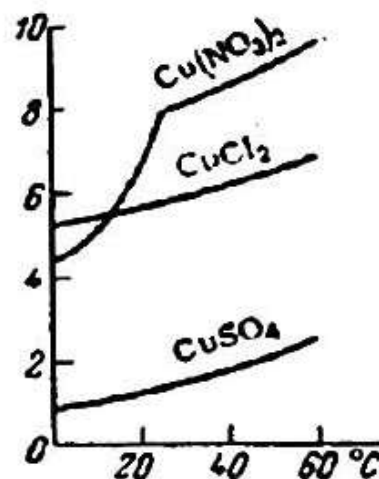


Рис. XIII-33. Растворимость важнейших солей меди (моль/л H_2O).

Для гидроокиси меди характерны довольно слабо выраженные основные свойства. С кислотами она дает соли, большинство которых образует кристаллогидраты и хорошо растворимо в воде (рис. XIII-33). В достаточно разбавленных растворах цвет всех солей двухвалентной меди с бесцветными анионами сине-голубой (цвет полностью гидратированного иона Cu^{2+}). Напротив, окраска твердых солей Cu^{2+} различна. Наиболее практически важная из них — медный купорос ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — имеет синий цвет.

Комплексообразование для двухвалентной меди весьма характерно. С соответствующими солями щелочных металлов соли Cu^{2+} дают двойные соединения, содержащие медь в составе комплексных анионов (например, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$). Однако большинство последних неустойчиво и в растворе распадается на свои составные части. Значительно устойчивее очень характерный для двухвалентной меди синий комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, образующийся при прибавлении избытка аммиака к растворам солей Cu^{2+} по реакции, например:



В связи с интенсивной окраской этого комплекса аммиаком можно пользоваться как реактивом на медь.

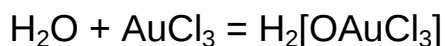
Из соединений трехвалентных элементов подгруппы меди хорошо изучены только производные Au. Обычным исходным продуктом для их получения служит коричнево-красное хлорное золото (AuCl_3), образующееся около 200°C при действии избытка хлора на порошок Au.

Оксид золота (Au_2O_3) может быть получена только косвенным путем. Она представляет собой нерастворимый в воде коричневатый порошок, легко отщепляющий кислород при нагревании.

Красно-бурая гидроокись $\text{Au}(\text{OH})_3$ выпадает в осадок при действии сильных щелочей на крепкий раствор AuCl_3 . Она амфотерна, причем кислотная ее функция выражена сильнее основной.

Соли $\text{Au}(\text{OH})_3$ с основаниями — аураты — образуются при ее растворении в сильных щелочах и производятся от комплексной кислоты $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$. Соли, отвечающие основной функции $\text{Au}(\text{OH})_3$, могут быть получены ее растворением в сильных кислотах. Большинство производных трехвалентного золота окрашено, чаще всего в цвета желтых оттенков.

Характерной особенностью Au^{3+} является склонность к образованию комплексных анионов. Например, при взаимодействии AuCl_3 с водой по схеме



получается коричнево-красный раствор *аквокислоты* (т. е. кислоты, образующейся за счет комплексного присоединения воды к нейтральной соли), дающей с ионами Ag^+ желтый осадок труднорастворимой серебряной соли $\text{Ag}_2[\text{O} \cdot \text{AgCl}_3]$.

Наиболее обычным соединением трехвалентного золота является золотохлористоводородная кислота, выделяющаяся в виде кристаллогидрата $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при упаривании раствора золота в насыщенной хлором соляной кислоты. Из ее солей наиболее важен желтый хлораурат натрия — $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («золотая соль»). Как сама кислота, так и многие ее соли хорошо растворимы не только в воде, но и в некоторых органических растворителях (спирт, эфир). Очень малой растворимостью хлораурата цезия (рис. XIII-34) пользуются иногда для открытия этого

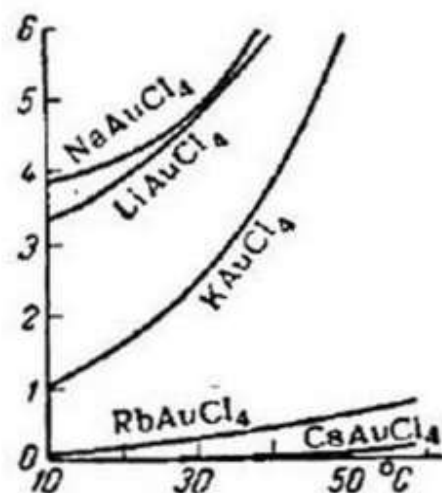


Рис. XIII-34. Растворимость хлорауратов (моль/л H_2O).

элемента.

При сопоставлении элементов обеих подгрупп I группы между теми и другими можно наметить лишь немногие черты сходства. В частности, все металлы I группы отличаются высокой электропроводностью и образуют соединения, в которых они одновалентны. Однако Li и его аналоги только одновалентны, между тем как элементы подгруппы меди способны проявлять (а в случаях Cu и Au даже предпочтительно проявляют) более высокую валентность. В этом отношении несколько ближе других элементов подгруппы меди к щелочным металлам стоит серебро.

Дополнения

1) Природная медь состоит из изотопов ^{63}Cu (69,1%) и ^{65}Cu (30,9%), серебро — из изотопов ^{107}Ag (51,35%) и ^{109}Ag (48,65%), тогда как золото является «чистым» элементом (^{197}Au).

2) В основном состоянии элементы подгруппы меди имеют строение внешних электронных оболочек $3d^{10}4s$ (Cu), $4d^{10}5s$ (Ag), $5d^{10}6s$ (Au) и одновалентны. Возбуждение ближайших потенциально трехвалентных состояний Cu ($3d^9 4s^2$), Ag ($4d^9 5s^2$) и Au ($5d^9 6s^2$) требует затраты соответственно 111, 161 и 120 ккал/э-атом. Последовательные энергии ионизации Cu равны 7,72; 20,29; 36,83 эв, Ag — 7,57; 21,48; 34,82 эв, Au — 9,22; 20,5; (30,5) эв. Сродство атомов к электрону составляет 35 (Cu), 46 (Ag), 65 (Au) ккал/э-атом, т. е. золото в этом отношении не очень отличается от галоидов.

3) Медь принадлежит к интересным в биологическом отношении элементам. Она является, по-видимому, катализатором внутриклеточных окислительных процессов.

Установлено, что небольшие количества меди необходимы для нормального развития растений и удобрения почв (особенно — болотистых и песчаных) ее соединениями часто сопровождается резким повышением урожайности. По отношению к избыточному содержанию меди устойчивость растительных организмов очень различна.

Из животных организмов больше всего содержат меди некоторые



Рис. XIII-35. Промывка золотоносного песка (XVI век).

моллюски (осьминоги, устрицы). У высших животных она накапливается главным образом в печени и клеточных ядрах других тканей. Недостаточное поступление Cu в организм (ежедневной нормой для человека составляет около 5 мг) ведет к уменьшению новообразования гемоглобина и развитию анемии, которая может быть излечена введением соединений меди в пищу. Из отдельных видов последней наиболее богаты медью молоко и дрожжи. Интересно, что в крови беременных найдено удвоенное по сравнению с нормальным содержание меди.

4) Следы серебра (порядка $0,02 \text{ мг Ag}$ на 100 г сухого вещества) содержатся в организмах всех млекопитающих, но его биологическая роль не ясна. У человека повышенным содержанием Au ($0,03 \text{ мг}$ на 100 г свежей ткани, или $0,002 \text{ вес.}\%$ в золе): характеризуется головной мозг. Интересно, что в изолированных ядрах его нервных клеток — нейронов (число которых у человека составляет около 15 млрд.) — серебра гораздо больше ($0,08 \text{ вес.}\%$ в золе). С пищевым рационом человек получает в среднем около $0,1 \text{ мг Au}$ за сутки. Относительно много его содержит яичный желток ($0,2 \text{ мг}$ в 100 г). Выводится серебро из организма главным образом с калом.

5) Относительно содержания в организмах и биологической роли золота пока ничего определенного не известно. Отмечалось наличие его в зернах, листьях и стеблях кукурузы. Воды океана содержат переменные количества золота (от ничтожных следов до 65 мг/л).

6) Самые крупные когда-либо найденные самородки золота, серебра и меди весили соответственно 112 кг , $13,5 \text{ г}$ и 420 т . Интересно, что у некоторых крупных самородков меди все выступающие части оказались отбитыми каменными топорами.

7) Наиболее богатой золотом страной древнего мира был Египет (максимум добычи — до 50 т ежегодно — приходился, по-видимому, на время около $1500 \text{ лет до н. э.}$). Из европейских стран главным поставщиком золота являлся в прошлом Пиренейский полуостров.

8) В древности и даже в прошлом столетия добыча золота производилась почти исключительно из россыпей, образовавшихся путем выветривания и размыва природными водами содержащих Au горных пород. Значительно больше золота добывается в настоящее время непосредственно из таких пород, которые предварительно подвергаются дроблению и размалыванию.

При среднем содержании золота эксплуатируемых ныне месторождений всего лишь в $0,001\%$ отделение его от пустой породы старым, основанным на различии плотностей, способом отмывки водой (рис. XIII-35) становится неэкономичным. Вместо него пользуются двумя другими способами: ртутным и цианидным.

Первый из них основан на образовании амальгамы Au при обработке размолотой с водой породы металлической ртутью. Сама по себе растворимость золота в ртути невелика: при обычных условиях она составляет лишь 0,13 ат.% (а серебра и меди — соответственно 0,07 и 0,006 ат.%). Однако, помимо растворенного Au, амальгама содержит также соединения обоих металлов (известны AuHg_2 , Au_2Hg и Au_3Hg) и, главное, суспензию захваченных целиком (за счет смачивания) крупинок золота.

Полученную амальгаму продавливают сквозь замшу и жидкую часть используют вновь (так как она лучше смачивает золото, чем чистая ртуть), а твердую подвергают перегонке, причем ртуть отгоняется, а золото остается в перегонном аппарате. Важнейшим недостатком ртутного способа является неполнота выделения золота, так как мельчайшие его частички плохо смачиваются ртутью и поэтому не амальгамируются.

В отличие от ртутного цианидный способ, предложенный П.Р.Багратионом (1843), позволяет практически полностью выделять золото даже из самых бедных пород. Для извлечения Au размолотую золотосодержащую породу обрабатывают при доступе воздуха очень разбавленным (0,03 — 0,2%) раствором NaCN . При этом золото по уравнению $4\text{Au} + 8\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{NaOH}$ переходит в

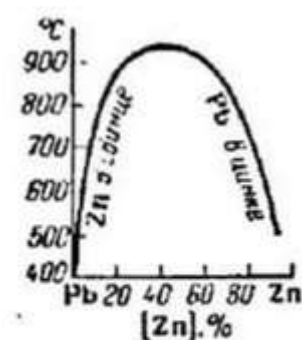


Рис. XIII-36. Взаимная растворимость цинка и свинца.

раствор, из которого затем выделяется действием металлического цинка: $2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}$. Очистка полученного тем или иным путем золота от примесей («аффинаж») производится чаще всего обработкой его горячей концентрированной H_2SO_4 или электролитически.

9) Большая часть добываемого в настоящее время серебра получается при переработке не собственно серебряных руд, а содержащих примеси Au сернистых руд Pb, Zn и Cu. Особенно характерно для серебра совместное нахождение со свинцом. Состав часто встречающихся серебро-свинцово-цинковых руд колеблется в зависимости от месторождения. Например, руда может содержать 15 — 20% Zn, 10 — 15% Pb и 0,15— 0,25% Au.

Взаимная растворимость расплавленных Zn и Pb с понижением температуры быстро уменьшается. Поэтому полученный восстановлением серебро-свинцово-цинковых руд жидкий металл при охлаждении разделяется на два слоя (рис. XIII-36). В нижнем — свинцовом — остается очень мало цинка, в верхнем — цинковом — мало свинца. Так как растворимость серебра в цинке значительно больше, чем в свинце, почти всё имевшееся в первоначальном сплаве Ag остается при этом в цинковом слое, из которого его затем и выделяют путем отгонки цинка (и окисления свинца). Из руд бедных другими металлами Ag часто получают путем

обработки их раствором NaCN при доступе воздуха. При этом серебро (аналогично золоту) переходит в раствор, из которого может быть выделено действием металлического цинка.

Окончательную очистку Ag производят чаще всего путем электролиза, причем электролитом служит раствор AgNO_3 , а анодом — пластина, отлитая из сырого серебра. При пропускании тока на катоде осаждается чистое серебро, а содержащиеся в сыром металле примеси Cu , Pb и Zn удерживаются в растворе. Обычно также содержащееся в виде примеси Au остается нерастворенным и собирается на дне сосуда у анода.

10) Выплавка меди из её сернистых руд складывается из нескольких стадий. Прежде всего руду обжигают на воздухе для удаления главной массы содержащейся в ней серы. Операцию эту проводят в специальных механических печах, применяемых в сернокислотном производстве для сжигания пирита, или в кипящем слое. Обоженную руду с добавкой флюсов переплавляют затем в отражательных печах (рис. XIII-37). При этом пустая порода и часть железа переходят в шлак, а Cu_2S , FeS и небольшие количества других примесей сплавляются в «штейн» (который собирается на дне печи). Последний переводят в специальные конверторы, где медь освобождают от серы и железа путем продувания сквозь расплавленную массу воздуха. Так как выгорание серы и железа сопровождается выделением большого количества тепла, затрат топлива для проведения этого процесса не требуется.

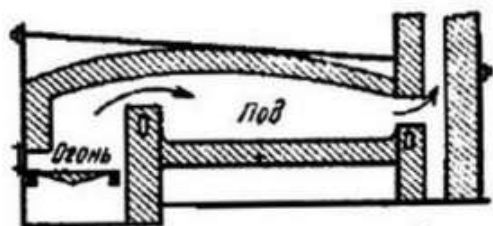


Рис. XIII-37. Схема отражательной печи.



Рис. XIII-38. Переплавка меди (XVI век).

Получаемая описанным способом черновая медь содержит обычно 95—98% Cu . От большей части имеющихся в ней примесей она может быть освобождена переплавкой на поду отражательной печи, причем получается «штыковая медь» с содержанием до 99,7%. Переплавка меди для ее очистки была описана уже в книге Бириянгуччио (рис. XIII-38).

Так как очистка («рафинирование») меди электролизом обходится дороже, ею пользуются лишь тогда, когда необходимо получить особенно чистый металл. Электролитом при этом обычно служит раствор CuSO_4 . Содержавшиеся в виде примесей к меди Fe и Zn при электролизе остаются в растворе. Ag и Au (а также Pt) оседают на дно сосуда. Стоимость

получаемых таким путем драгоценных металлов играет важную роль для покрытия издержек по электролизу.

11) В качестве побочного продукта при выплавке меди получается большое количество сернистого газа. Поэтому весьма рациональным является комбинирование медеплавильных заводов с заводами для выработки серной кислоты. Подобные сочетающие в себе металлургию и химию комбинаты позволяют наладить комплексное использование сырья с извлечением из него всех ценных составных частей. Например, при полном комплексном использовании медных колчеданов наряду с медью могут быть получены большие количества железа и серной кислоты, а, кроме того, мышьяк, цинк, свинец, сурьма, висмут, серебро и золото (из примесей исходного колчедана).

12) Выплавка меди из окисных руд несравненно проще, чем из сернистых, так как сводится в основном к легко протекающему восстановлению углем. Именно таким путем и добывали, со видимому, медь в древности. Выработка ее в Египте достигала значительных размеров уже за 3000 лет до н. э.

13) Так как содержание Cu в эксплуатируемых рудах обычно не превышает 1%, для рентабельной их переработки необходимо предварительное обогащение, т. е. повышение процентного содержания металла в руде за счет отделения его соединений от пустой породы. Это достигается применением метода *флотации* руд, основанного на различных адсорбционных свойствах поверхностей частиц сернистых металлов и окружающей их пустой породы силикатного типа.

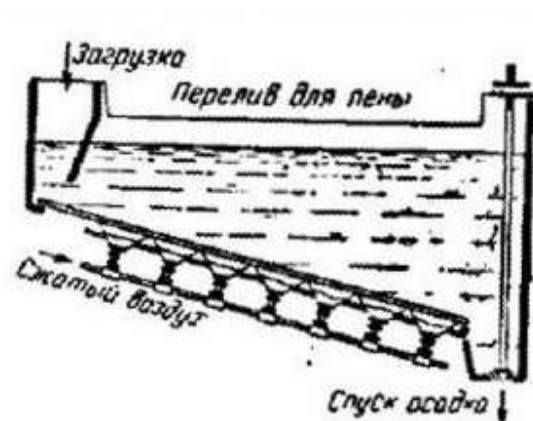


Рис. XIII-39. Принципиальная схема флотационной установки.

Если в водный раствор какого-либо малополярного органического вещества поместить смесь порошков силиката и сернистого металла, то на поверхности первого будут адсорбироваться почти исключительно молекулы воды, а на поверхности второго — малополярные молекулы растворенного органического вещества. С другой стороны, если сквозь такой раствор пропускать пузырьки воздуха, то последние будут адсорбировать на своей поверхности также почти исключительно

малополярные молекулы.

Покрытые одинаковыми адсорбированными слоями частицы сернистых металлов и продуваемые сквозь раствор пузырьки воздуха легко слипаются друг с другом. Напротив, частицы силикатов к пузырькам

воздуха не прилипают. Если в воде, содержащей небольшую примесь малополярного органического вещества (например, соснового масла), взболтать порошок тонко измельченной медной руды и сквозь всю систему продувать воздух (рис. XIII-39), то частицы сернистой меди будут вместе с воздушными пузырьками подниматься вверх и перетекать через край сосуда в виде пены, а частицы силикатов осядут на дно.

На этом и основан флотационный метод обогащения, при помощи которого ежегодно перерабатывается более 100 млн. т сернистых руд различных металлов. Обогащенная руда — концентрат — содержит обычно 20 ÷ 30% меди. Флотация дает также возможность разработки более бедных месторождений, которые без её помощи вообще не могли бы быть освоены. Вместе с тем методика проведения флотационных процессов настолько разработана, что при помощи так называемой селективной (избирательной) флотации удастся не только отделять руду от пустой породы, но во многих случаях успешно разделять отдельные минералы полиметаллических руд.

14) Наряду с обычным получением меди путем процессов, проводимых при высоких температурах (пирометаллургия), большое значение имеют методы ее извлечения, основанные на обработке руд теми или иными жидкостями (гидрометаллургия). Для извлечения меди из особенно пригодных для гидрометаллургической переработки окисленных руд часто пользуются разбавленным раствором серной кислоты. Медь сульфидных руд может быть переведена в раствор по схеме: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 4\text{FeSO}_4 + 2\text{CuSO}_4 + \text{S}$. Из образующегося разбавленного раствора медной соли металл выделяют затем либо электролизом, либо действием металлического железа. Окисление сернистых медных руд может быть сильно ускорено с помощью серобактерий.

В настоящее время на долю гидрометаллургии приходится около 15% всей мировой добычи меди. Широкие перспективы дальнейшего развития открывает перед этим методом принципиальная возможность его осуществления подземным способом, в известной мере аналогичным подземной газификации угля.

15) Все элементы семейства меди кристаллизуются по типу куба с центрированными гранями при следующих ядерных расстояниях (Å): 2,56 (Cu), 2,89 (Ag), 2,88 (Au). Электросопротивление всех трех металлов с повышением давления уменьшается (рис. III-40). Работа выхода электрона с чистых поверхностей серебра и золота практически одинакова (4,7 эв), а у меди она несколько ниже (4,3 эв). Серебро лучше почти всех других металлов отражает лучи

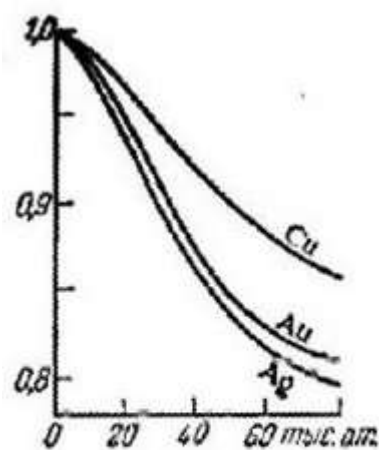


Рис. XIII-40. Зависимость относительного электросопротивления от давления.

инфракрасной и видимой частей спектра:

Длина волны, Å	100000	50000	10000	5000	4000	3160	3000	2000
Отражение лучей, %	90	98,5	96	90	84	4	20	27

Интересна характерная для него прозрачность в ультрафиолетовой области около 3160 Å. По отношению к инфракрасным лучам большой отражательной способностью обладает и золото.

16) Теплоты плавления рассматриваемых элементов равны 3,1 (Cu), 2,7 (Ag) и 3,0 (Au) ккал/г-атом. Температура плавления меди последовательно повышается с ростом давления (до 20 тыс. ат). Объем серебра увеличивается при плавлении на 3.3%. Для теплот атомизации всех трех элементов (при 25 °С) даются следующие значения: 81 (Cu), 68 (Ag) и 88 (Au) ккал/г-атом. Давление пара серебра при температуре его плавления составляет лишь $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

17) При температурах кипения рассматриваемых элементов теплоты их испарения равны 73 (Cu), 61 (Ag) и 78 (Au) ккал/г-атом. Помимо отдельных атомов, пары содержат и двухатомные молекулы (при температуре 1000—1300°С и давлении 10^{-6} — 10^{-2} мм рт. ст. отношение $\text{Э}_2 : \text{Э}$ составляет около 1 : 1000), для которых имеются следующие данные:

	Cu_2	Ag_2	Au_2
Ядерное расстояние. Å	2,22		2,53
Энергия диссоциации, ккал/моль	46	40	53

Из сопоставления с аналогичными величинами для щелочных металлов вытекает, что ядерные расстояния в данном случае меньше, а энергии диссоциации больше. Если отвлечься от золота (особое положение которого обусловлено лантанидным сжатием), то данные для меди, серебра [$d(\text{AgAg}) \approx d(\text{AuAu})$] и щелочных металлов довольно хорошо укладываются на одну кривую зависимости энергий диссоциации от ядерных расстояний. Это говорит в пользу однотипности валентных (а) связей между атомами у элементов обеих подгрупп первой группы. В противоположность производным Ag и Au, летучие соединения Cu окрашивают несветящееся пламя горелки (в сине-зеленый цвет).

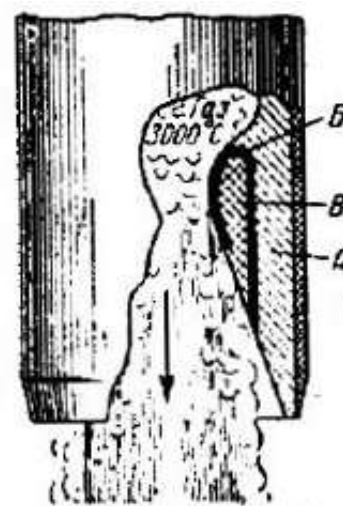


Рис. XIII-41. Схема сопла ракетного двигателя.

18) Летучесть серебра при высоких температурах используется в ракетной технике. Как видно из показанной на рис. XIII -41 схемы сопла, его внутренняя графитовая обкладка (А) в наиболее горячей зоне защищается

от выгорания пластиной плотного вольфрама (Б) с внутренней полостью (В), которую заполняет пористый вольфрам, пропитанный серебром. Испарение последнего охлаждает вольфрам, что дает ему возможность противостоять действию стремительного потока газа, нагретого примерно до 3000 °С.

19) Основными потребителями меди являются электротехника и металлургия. В первой из них медь используется главным образом для изготовления электрических проводов, во второй — для выработки разнообразных сплавов с другими металлами. Идущая для электротехнических целей медь должна быть достаточно чистой, так как большинство примесей снижает ее электропроводность (рис. XIII-42). Соединения меди применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в промышленности минеральных красок, стекольной и др. Мировая выработки этого металла составляла в 1600 г. 20 тыс. т, а в 1900 г. — 500 тыс. т. В настоящее время ежегодно добывается около 5 млн. т меди (без СССР).

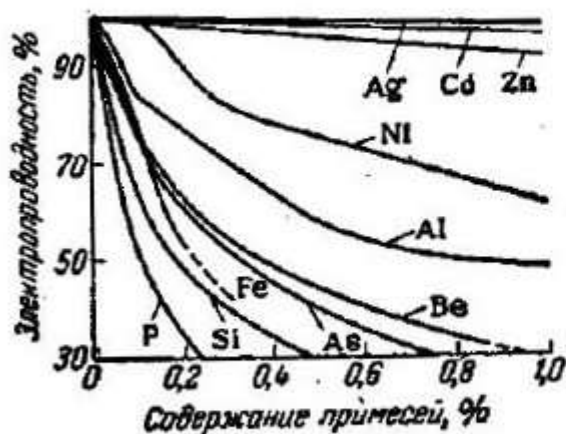


Рис. XIII-42. Влияние примесей на электропроводность меди.



Рис. XIII-43. Переработка серебра (из книги Агриколы).

20) Серебро ранее служило главным образом для выделки разменной монеты, домашней утвари и украшений (рис. XIII-43). В настоящее время большой спрос на него предъявляют некоторые отрасли промышленности (электротехническая и др.) Его применяют также для изготовления частей заводской аппаратуры некоторых химических производств. В лабораториях серебряными тиглями пользуются для плавления щелочей, при высоких температурах действующих разъедающе почти на все другие материалы. Соединения Ag находят применение преимущественно в фотографической промышленности и медицине. Мировая выработка серебра составляла в 1800 г. 800 т. а в 1900 г. 5500 т. В

настоящее время его ежегодно добывается около 10 тыс. т (без СССР). Приблизительно $\frac{2}{3}$ всего серебра получено при комплексной переработке полиметаллических сернистых руд.

21) Золото является основой денежной системы большинства стран, и поэтому громадные количества его хранятся без движения в подвалах банков для обеспечения выпущенных в обращение бумажных денег. Помимо этого, золото находит довольно широкое применение в электротехнической промышленности, употребляется для выделки различных предметов роскоши, золочения других металлов и т. п. Соединения золота используются главным образом в фотографии и в медицине. Мировая добыча золота составляла в 1800 г. 18 т, а в 1900 г. 400 т. В настоящее время его ежегодно добывается около 1500 т (без СССР). Золотой запас всех зарубежных стран оценивается в 50 тыс. т.

22) Ниже приводится приблизительный состав некоторых наиболее известных сплавов на основе меди: бронза (обычная)—90% Cu, 10% Sn; томпак — 90% Cu, 10% Zn; манганин —86% Cu, 12% Mn, 2% Ni; мельхиор —68% Cu, 30% Ni, 1% Mn, 1% Fe; нейзильбер — 65% Cu, 20% Zn, 15% Ni, латунь (обычная)— 60% Cu, 40% Zn; константан — 59% Cu, 40% Ni 1% Mn. Для выделки украшений пригоден золотистый сплав, состоящий из 85% Cu, 13% Zn и 2% Sn. Еще более похож по виду на золото сплав состава 90% Cu, 7,5% Al и 2,5% Au. Разменная монета СССР содержит 95% Cu и 5% Al (до 5 коп.) или 80% Cu и 20% Ni (10 коп. и выше). Легко растирающийся в порошок сплав состава 50% Cu, 45% Al и 5% Zn («сплав Декарда») иногда применяется в качестве восстановителя. Из воды сплав этот выделяет водород уже на холоду.

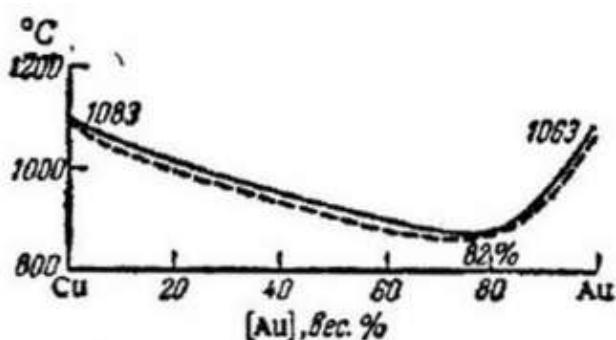


Рис. XIII-44. Диаграмма плавления системы Cu—Au.

23) Международные золотой и серебряный монетные сплавы состоят соответственно из 90% Au или Ag и 10% Cu. Следует отметить, что монеты такого состава в настоящее время почти не имеют хождения. Для выделки различных украшений и предметов роскоши обычно употребляются сплавы Ag с Cu, или Au с Ag и Cu, состав которых (пробу) выражают числом весовых

частей драгоценного металла в 1000 частях сплава. Например, для золотых зубных протезов применяются сплавы с пробой 900 или 916. а для ювелирных изделий — с пробями 958, 750, 583, 500. 375. (**Примечание:** В настоящее время пробность драгоценных металлов установлена Постановлением Правительства РФ от 06.05.2016 N 394, где 583 проба допускается только для изготовления ювелирных изделий из золота по обращениям физических лиц, т.е. из старых изделий, вместо нее введена 585 проба. [Источник](#).) Золотые сплавы с пробой 583 и

выше не поддаются действию азотной кислоты. В СССР сохранилось еще много изделий, помеченных прежним русским способом — числом золотников драгоценного металла в фунте (96 золотников) сплава. В этом выражении золотые изделия изготавливались обычно 56, а серебряные — 84 пробы. Интересно отметить, что в древнем Египте серебро одно время (около 2500 лет до н. э.) ценилось дороже золота. Современная цена золота примерно в 40 раз выше, чем серебра.

24) Интересно, что при обычных температурах для Au устойчивы непрерывные ряды твердых растворов и с Ag, и с Cu, тогда как решетка меди становится неустойчивой уже при замещении на Ag более 0,2%, а решетка серебра — уже при замещении на Cu более 0,03% атомов. Однако в жидком состоянии медь и серебро полностью смешиваются (давая при 72 вес. % Ag эвтектику с т. пл. 779 °C) и охлаждение расплава сопровождается не разделением обоих элементов, а затвердеванием теоретически неустойчивого «пересыщенного» твердого раствора. Из-за крайней медленности превращений в твердом сплаве такое пересыщенное состояние практически вполне устойчиво.

25) Сплав Au с 25% Ag имеет зеленый, а с 20% Ni — белый цвет. Сплавы золота с серебром, содержащие более 50 ат. % Au, не поддаются действию HNO_3 . При меньшем содержании золота серебро растворяется и тем самым отделяется от золота. Это было известно еще алхимикам. Так, в относящемся к XIII веку (и приписываемом богу Гермесу) сочинении «Книга квинтэссенции» дается следующее указание: «Теперь научу вас способу разделения золота от серебра. Если хотите одно отвести от другого, то положите смесь их в крепкую воду, сделанную из купороса и селитры: серебро растворится, но не золото». И далее: «А если вы хотите растворить золото, то положите его в крепкую воду, к ней прибавьте нашатыря: эта жидкость наверняка растворит золото». Под «крепкой водой» здесь понимается азотная кислота (которая с нашатырем образует царскую водку).

26) Обычное поверхностное изменение меди на воздухе идет в основном по уравнению: $2\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Если воздух содержит примесь сернистого газа, то параллельно может протекать процесс по схеме: $8\text{Cu} + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 = 2[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$. В присутствии H_2S образуется черная пленка, состоящая из Cu_2S и CuS .

27) Заметное взаимодействие меди с кислородом наступает около 200°C. Идет оно по схеме $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$, причем окись меди начинает образовываться лишь после достижения слоем закали

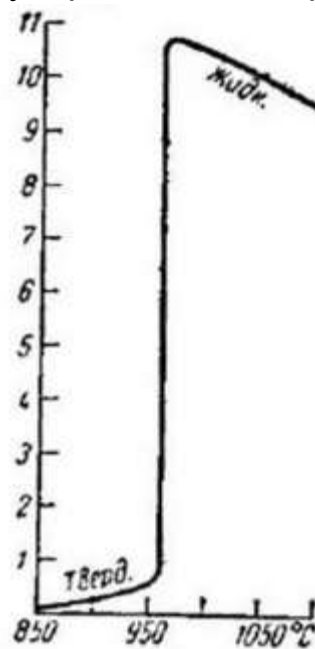


Рис. XIII-45. Растворимость кислорода в серебре (см³ O₂/г Ag).

достаточной толщины (более 2500 Å). Обусловлено это тем, что процесс последовательного окисления развивается в основном за счет диффузия (сквозь пленку окисла) атомов меди к кислороду, а не наоборот. Таким образом, поверхностно окисленная до CuO медь содержит промежуточный слой Cu_2O . Следует отметить, что первоначальная стадия окисления малозаметна, так как Cu_2O почти не отличается по цвету от меди. Отдельные грани монокристалла Cu окисляются с несколько (до 20%) различной скоростью.

28) Под нормальным давлением кислорода серебро не только с ним практически не реагирует, но и крайне мало его растворяет. Напротив, жидкое серебро растворяет кислород довольно хорошо (рис. XIII-45). Поэтому при затвердевании Ag происходит выделение из него газообразного кислорода, иногда сопровождающееся разбрызгиванием металла.

Для золота имеются указания на обратное поведение. Так отмечалось, что объемная растворимость кислорода в жидком Au имеет порядок лишь 0,2, тогда как твердое Au способно при 450 °С поглотить до 48 объемов кислорода. Если это действительно так, то подобное различие между Ag и Au очень интересно.

29) Оптическими исследованиями установлено, что на воздухе поверхность золота несет тончайший адсорбированный слой кислорода. У серебра подобным же образом обнаружено наличие окисной пленки толщиной до 12 Å. При умеренном (300—400 °С) нагревании этого металла в атмосфере O_2 образуется и более толстая поверхностная пленка окисла, а под избыточным давлением кислорода (20 ат) серебро может быть окислено даже нацело. Золото непосредственно не соединяется не только с кислородом, но также с серой и селеном. Однако жидкий теллур растворяет его с образованием теллуридов.

30) Взаимодействие элементов подгруппы меди с галоидами сильно ускоряется в присутствии влаги, при нагревании и под действием света. Продуктами взаимодействия меди и серебра (при избытке галоида) являются соответствующие галиды CuI и AgI (кроме AgF_2). Интересны; особенности поведения золота. Соединение его с фтором идет лишь медленно даже при 300 — 400 °С. Для реакции с хлором наиболее благоприятен температурный интервал 150 — 300 °С, причем вблизи его нижней границы образуется преимущественно AuCl_3 , а вблизи верхней — AuCl . Бром является единственным галоидом, с которым золото взаимодействует уже при обычной температуре. В этих условиях образуется смесь AuBr_4 с AuBr , а выше 60 °С — только AuBr . Для взаимодействия с йодом благоприятен интервал 50— 110°С, причем получается только AuI .

31) При взаимодействии меди с горячей концентрированной серной

кислотой на основной процесс ($\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) в большей или меньшей степени накладывается параллельная реакция: $5\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$. Относительное ее значение максимально около 100°C , а при дальнейшем повышении температуры уменьшается и выше 270°C сходит на нет.

32) При нагревании металлического серебра в атмосфере хлористого водорода имеет место обратимая реакция: $2\text{Ag} + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2 + 17$ ккал. Равновесие быстро устанавливается уже при 200°C . Если проводить процесс в замкнутом сосуде под атмосферным давлением, то при 600°C газовая смесь содержит по объему 92,8% HCl и 7,2% H_2 , а при 700°C соответственно 95% и 5%. Аналогично протекает взаимодействие при тех же условиях в случае Cu .

33) Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы наиболее характерных для элементов подгруппы меди валентных переходов составляют (первая цифра отвечает кислой среде, вторая — щелочной): $\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}$ (+0,34 и — 0,22 в); $\text{Ag}^{+1} + e = \text{Ag}$ (+0,80 и +0,34 в); $\text{Au}^{+3} + 3e = \text{Au}$ (+1,45 и +0,7 в). Для последовательных переходов $\text{Cu}^{+2} + e = \text{Cu}^{+1}$ и $\text{Cu}^{+1} + e = \text{Cu}$ в кислой среде даются значения +0,16 и 0,52 в.

34) В связи со склонностью рассматриваемых элементов к комплексообразованию следует особо подчеркнуть, что их окислительно-восстановительные потенциалы сильно зависят от природы одновременно присутствующих анионов. Например, для перехода $\text{Cu}^{+1} + e = \text{Cu}^0$ в кислой среде имеем (в):

ClO_4'	Cl'	Br'	I'	SCN'	CN'	S''
+0,52	+0,14	+0,03	-0,18	-0,27	-0,43	-0,93

Подобным же образом для $\text{Ag}^{+1} + e = \text{Ag}^0$ действителен ряд (в):

SO_4''	Cl'	SCN'	Br'	CN'	I'	S''
+0,65	+0,22	+0,09	+0,07	-0,02	-0,15	-0,71

Приведенные значения относятся к равновесиям типа $\text{ЭХ} + e = \text{Э} \downarrow + \text{X}'$. Если происходит дальнейшее присоединение анионов, то потенциал еще более смещается. Например, для равновесия $\text{Ag}(\text{CN})_2' + e = \text{Ag} \downarrow + 2\text{CN}'$ имеем $E_0 = -0,31$ в.

35) На реакции по схеме $\text{AgCl} + e = \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}'$ основана работа иногда применяемого в качестве электрода сравнения хлорсеребряного электрода. Он состоит из опущенной в раствор KCl пластинки металлического серебра, покрытой слоем AgCl , и имеет нормальный потенциал +0,22 в.

36) При восстановлении соединений золота оно часто не выпадает в осадок, а образует коллоидные растворы (с отрицательным зарядом частиц). Золи эти интересны своей красивой окраской, меняющейся с увеличением размеров частиц по ряду цветов: бледно-розовый, красный, пурпурный, синий, фиолетовый, коричнево-черный. Образование

пурпурного золя при действии SnCl_2 на очень разбавленные (до 0,01 мг/л) растворы соединений золота используется иногда при анализах для открытия этого элемента. Золи золота были известны еще в XVII веке.

37) Интересное применение находит получаемое восстановлением мелко раздробленное серебро в санитарной технике и медицине. Как показывает опыт, ион Ag^+ обладает исключительно сильно выраженными бактерицидными (убивающими бактерии) свойствами. Например, выдержанная некоторое время в серебряных сосудах вода может затем вне контакта с воздухом сохраняться без загнивания неограниченно долго, так как она оказывается достаточно стерилизованной уже той ничтожной концентрацией иона Ag^+ , которая в ней создается при соприкосновении с металлическим серебром. Это было известно еще в древности. Так, около 2500 лет тому назад персидский царь Кир пользовался серебряными сосудами для хранения питьевой воды во время своих военных походов.

38) Накопление ионов Ag^+ протекает тем быстрее, чем больше поверхность соприкосновения воды с металлом. Для максимального увеличения этой поверхности с наименьшей затратой металла целесообразно осаждать последний очень тонким слоем на зернах обычного песка и затем фильтровать воду сквозь слой такого посеребренного песка. Подобным образом могут быть созданы удобные походные фильтры для обеззараживания воды. С другой стороны, перевязки с применением полученной тем же путем «серебряной марли» или «серебряной ваты» (либо просто присыпки порошком коллоидного серебра) хорошо действуют при лечении некоторых кожных заболеваний, трудно заживающих язв и т. д. Покрытие поверхностных ран серебряными пластинками практиковалось уже в древнем Египте.

39) «Серебряная вода» может служить для обеззараживания и консервирования некоторых пищевых продуктов. Следует отметить, что более быстрым и удобным способом ее получения является контакт воды не с металлическим Ag , а с хлористым серебром. Создающаяся в насыщенном растворе этой соли концентрация Ag^+ составляет около 1 мг/л, тогда как нижний предел бактерицидного действия серебра оценивается концентрацией порядка 10^{-5} мг/л. Следовательно, насыщенный раствор AgCl без потерн его бактерицидности может быть разбавлен в 100 и более раз.

40) Очистку больших количеств воды на основе использования бактерицидного действия иона Ag^+ особенно удобно проводить электрохимическим путем. Для этого достаточно иметь небольшой источник постоянного тока и две серебряные пластинки в качестве электродов. Током силой в 10 ма (при напряжении около 1,5 в) можно осуществить стерилизацию 4000 л воды за час.

41) Несколько неясен вопрос о возможной

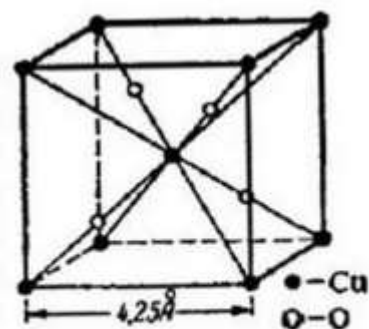


Рис. XIII-46. Элементарная ячейка кристалла Cu_2O .

токсичности «серебряной воды». Прямых указаний на это нет, но по санитарным нормам США содержание Ag в питьевой воде не должно превышать 0,05 мг/л. Очевидно, что при этом подразумевается постоянное пользование ею.

42) При длительном поступлении в организм избыточных доз серебра развивается аргирия, внешне выражающаяся серой окраской слизистых оболочек и кожи (преимущественно на освещенных участках тела), обусловленной отложением частичек восстановленного серебра. Какие-либо расстройства самочувствия заболевших аргирией наблюдаются далеко не всегда. Вместе с тем отмечалось, что они не подвержены инфекционным заболеваниям.

43) Закись меди встречается в природе и может быть получена накаливанием Cu при ограниченном доступе воздуха. Теплота ее образования из элементов равна 40 ккал/моль. В кристаллах Cu_2O каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами меди, а каждый из последних имеет два соседних атома кислорода (рис. XIII-46). По отношению к нагреванию закись меди весьма устойчива и плавится при 1236 °С без разложения. Напротив, Ag_2O (теплота образования 7 ккал/моль) и Au_2O начинают распадаться на элементы уже около 100 °С. Давление диссоциации Ag_2O достигает 1 атм при 182 °С.

44) При наличии небольшого избытка кислорода (против формулы Cu_2O) закись меди является полупроводником p-типа. На ее кристаллах были наиболее детально изучены свойства возникающих в полупроводниках и диэлектриках (например, под действием света) элементарных электронейтральных возбуждений — т.н. экситонов. Последние модельно трактуются как способные перемещаться по объему кристалла более или менее тесные сочетания электрона и «дырки».

45) Интересным применением Cu_2O является использование ее в паре с металлической медью для изготовления «купроксных» выпрямителей переменного тока. Работа основана на том, что поток электронов проходит только от Cu к Cu_2O , но не обратно.

47) При восстановлении производных двухвалентной меди в щелочной среде выпадает желтый осадок, по-видимому, представляющий собой в основном не CuOH , а коллоидную Cu_2O . По мере довольно быстро протекающего укрупнения ее частиц цвет меняется на красный. Для произведения растворимости CuOH дается значение $2 \cdot 10^{-15}$.

48) В индивидуальном состоянии белый AgOH может быть, по-видимому, получен взаимодействием спиртовых растворов AgNO_3 и KOH при - 50° С. Растворимость AgOH в воде при обычных условиях составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Осаждение его из растворов идет около $\text{pH} = 9$. Диссоциации AgOH по основному и кислотному типам отвечают, соответственно, следующие константы: $K = 1 \cdot 10^{-4}$ и $K = 8 \cdot 10^{-13}$.

Таким образом, и каждую молекулу AgOH, диссоциированную по кислотному типу, Приходится миллиарды диссоциированных по типу основания.

49) Растворимость AgOH в крепких растворах сильных щелочей значительно выше, чем в воде. Растворы содержат аргентиты типа $M[Ag(OH)_2]$, которые в индивидуальном состоянии не выделены. Сухим путем были получены аргентиты составов Na_3AgO_2 , $Na_4Ag_2O_3$ и $Na_2Ag_4O_3$, однако весьма вероятно, что в действительности они представляют собой сплавы окислов.

Напротив, тоже синтезированные сухим путем продукты состава MOЭ (где M — щелочной металл, а Э — элемент подгруппы меди) являются индивидуальными соединениями. Кристаллы этих бесцветных (KOCu, KOAg) или желтых (CsOAg, CsOAu) веществ слагаются из тетрамеров $M_4[Э_4O_4]$.

49) Темно-фиолетовый AuOH может быть получен слабым подогреванием взвеси AuBr в растворе KOH. При избытке щелочи AuOH образует синий золь, но вместе с тем и частично растворяется. Последнее обусловлено, вероятно, образованием ауритов $M[Au(OH)_2]$, которые в твердом состоянии не выделены. Осторожным нагреванием (не выше 200 °C) гидрат закиси золота может быть нацело переведен в Au_2O .

50) Во влажном состоянии соли Cu^+ постепенно окисляются кислородом воздуха, а большинство соединений Au^+ довольно быстро распадается на соответствующие производные трехвалентного золота и металлическое Au (по схеме $3Au^+ = Au^{3+} + 2Au$). Подобный же распад (по схеме $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$) имеет место и у некоторых производных одновалентной меди.

51) Радиусы ионов Cu^+ , Ag^+ и Au^+ равны соответственно 0,98, 1,13 и 1,37 Å. Из их галогидных производных сравнительно хорошо изучены соли меди и серебра, некоторые свойства которых сопоставлены ниже:

	CuCl	CuBr	CuI	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Теплота образования, ккал/моль	32	25	16	49	30	34	15
Цвет	белый	белый	белый	белый	белый	Желто- ватый	желтый
Тип кристаллической структуры	ZnS	ZnS	ZnS	ZnS	NaCl	NaCl	ZnS
d (ЭГ), Å	2,34	2,46	2,62	2,46	2,77	2,88	2,99
Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	232	226	219	229	217	211	204
Температура плавления, °C	430	488	588	435	457	430	558
Растворимость,	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	15	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$

моль/л							
--------	--	--	--	--	--	--	--

Для желтых галидов одновалентного золота даются следующие значения (*ккал/моль*) теплота образования из элементов и энергий кристаллических решеток: 8 и 247 (Cl), 4 и 243 (Br), 0 и 241 (I). Кристаллы AuI образованы бесконечными цепями — Au — I — Au — I — с очень малым ядерным расстоянием $d(\text{AuI}) = 2,62 \text{ \AA}$.

52) Из фторидов ЭФ производные Cu и Au не получены. По-видимому, они способны существовать лишь при высоких температурах. В этих условиях молекулы CuF и AgF были охарактеризованы ядерными расстояниями 1,75 и 1,98Å, дипольными моментами 5,77 и 6,22 D, энергиями диссоциации 103 и 90 *ккал/моль*.

Фтористое серебро может быть получено взаимодействием Ag_2CO_3 и HF. Сразу в безводном состоянии его удобно получать термическим разложением AgBF_4 при 200 °C (по схеме $\text{AgBF}_4 = \text{BF}_3\uparrow + \text{AgF}$). Оно светочувствительно (к ультрафиолетовым лучам), очень гигроскопично, хорошо растворимо в воде и умеренно (15 г/л) — в метиловом спирте. Электролитическая диссоциация растворенного в воде AgF весьма значительна. Из водных растворов фтористое серебро выделяется в виде бесцветных кристаллогидратов $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а из растворов в крепкой HF — в виде кристаллов $\text{AgF} \cdot \text{HF}$ или $\text{AgF} \cdot 3\text{HF}$. Для константы диссоциации AgF в жидкой HF дается значение $9 \cdot 10^{-3}$. В системе NaF—AgF—H₂O двойные соединения не образуются. Фтористое серебро находит применение при фторировании органических соединений.

53) Взаимодействием при 50-90°C избытка насыщенного раствора AgF с мелко раздробленным металлическим серебром (или электролизом такого раствора с серебряным анодом) может быть получен субфторид серебра — Ag_2F (теплота образования из элементов 50 *ккал/моль*). Он представляет собой кристаллы зеленовато-бронзового цвета, имеющие слоистую структуру AgFAg (типа CdI_2) с параметрами $d(\text{AgF})=2,46$ и $d(\text{AgAg}) = 2,86\text{ \AA}$. Днаргентомонофторид малочувствителен к действию света, устойчив в соприкосновении с сухим воздухом или насыщенным раствором AgF. но водой или при нагревании выше 100 °C медленно разлагается по схеме $\text{Ag}_2\text{F} = \text{AgF} + \text{Ag}$. Так как он прекрасно проводит электрический ток, строение его отвечает, вероятно, схеме $\text{Ag}^+\text{F}^-\text{Ag}^+ + e$. Аналогичные производные других галоидов, по-видимому, не существуют.

54) Ввиду малой растворимости хлористых, бромистых и йодистых солей серебра их творожистые осадки образуются во всех тех случаях, когда раствор одновременно содержит ионы Ag^+ и галоида. Сложнее обстоит дело в случае меди, не дающей легко растворимых закисных солей. Здесь приходится исходить из производных двухвалентной меди, восстанавливая их нагреванием с металлической Cu (например, по схеме: $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl}$).

55) Галоидные соли одновалентного золота удобно получать разложением при умеренном нагревания соответствующих производных трехвалентного Au (по схеме $\text{AuI}_3 = \text{AuI} + \text{I}_2$ или их осторожным восстановлением. В присутствии воды эти почти нерастворимые галиды подвергаются дисмутации по схеме $3\text{AuI} = \text{AuI}_3 + 2\text{Au}$. На холоду процесс протекает медленно, но значительно ускоряется при нагревании (в под действием света). По ряду $\text{AuCl} \rightarrow \text{AuBr} \rightarrow \text{AuI}$ тенденция к дисмутации уменьшается и зеленовато-желтый иодид (который может быть при слабом нагревании получен также по схеме $2\text{Au} + \text{I}_2 = 2\text{AuI}$) выше 100°C начинает распадаться непосредственно на элементы.

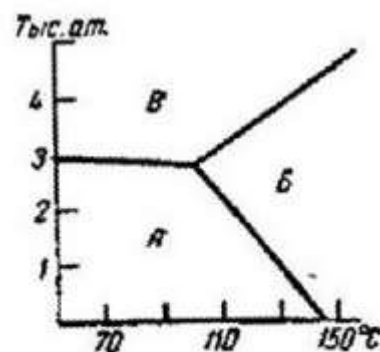


Рис. XIII-47. Диаграмма состояния твердого AgI.

56) Твердое йодистое серебро известно в четырех кристаллических формах, из которых при обычных условиях способны существовать две — более устойчивая (ниже $+137^\circ\text{C}$) кубическая [тип ZnS , $d(\text{AgI}) = 2,80 \text{ \AA}$, плотность $5,71$] и менее устойчивая гексагональная [тип ZnO , $d(\text{AgI}) = 2,74$ и $3,03 \text{ \AA}$, плотность $5,61\text{—}5,67$]. При действии NaI на раствор AgNO_3 осаждается смесь обеих модификаций, причем избыток Ag способствует образованию кубической, а избыток — гексагональной. Последняя может быть при обычных условиях переведена в кубическую уже растиранием осадка.

57) Область устойчивости обычного йодистого серебра показана на рис. XIII-47 буквой А. Его устойчивая выше 146°C форма — В характеризуется примерно на 5% меньшим по сравнению с обычной объемом и сложной кристаллической структурой: атомы (ионы) иода занимают в ней узлы объемноцентрированной кубической решетки, а атомы (ионы) серебра статистически заполняют часть различных пустот структуры, приобретая при этом координационные числа два [$d(\text{AgI}) = 2,52 \text{ \AA}$], три ($2,67 \text{ \AA}$) или четыре ($2,86 \text{ \AA}$). Устойчивая лишь при высоких давлениях форма В имеет структуру типа NaCl .

58) Благодаря наличию в форме В избытка структурных пустот сравнительно (с иодом) маленькие ионы Ag^+ способны легко перемещаться по кристаллу. Этим обусловлена ее очень высокая электропроводность. Последняя приблизительно в два раза больше, чем у максимально электропроводных водных растворов, и вблизи точки перехода почти в 4000 раз превосходит электропроводность устойчивой при обычных условиях формы AgI. Интересно также, что электропроводность твердого AgI при температуре плавления (558°C) даже несколько больше, чем расплавленного, тогда как почти у всех остальных солей плавление сопровождается резким ее повышением (например, для NaCl в 3000 раз). Перенос тока ионами Ag^+ характерен также для твердых AgBr и AgCl , которые, однако, подчиняются общему правилу, как это видно из

приводимых ниже данных для относительных электропроводностей при точках плавления (твердый AgCl = 1);

	AgCl	AgBr	AgI
В твердом состоянии	1	4,4	22,0
В расплаве	31,2	23,0	19,7

С ростом внешнего давления температуры плавления всех трех галидов повышаются.

59) Получаемое путем быстрого охлаждения пара в мета стабильной гексагональной форме мелкораздробленное AgI является наиболее эффективным зародышеобразователем при кристаллизации переохлажденной воды. Обусловлено это очень близким сходством структур кристаллов льда и такой формы AgI.

60) Весьма практически важным свойством труднорастворимых галогенидов Ag является постепенно идущий под действием света распад их на металлическое серебро в свободный галоид по схеме $2Ag\Gamma = 2Ag + \Gamma_2$. Распад этот вызывается главным образом лучами сине-фиолетовой части спектра, тогда как красные лучи оказываются практически неактивными. Светочувствительность галидов серебра изменяется по ряду $AgBr > AgCl > AgI$. При охлаждении она сильно уменьшается. Так, при температуре жидкого воздуха чистое AgCl заметно не разлагается даже в результате длительного освещения. Кристаллы AgCl хорошо пропускают инфракрасное излучение (особенно — более 80% — в интервале от 5 до 20 мк).

61) Протекающие под действием света химические процессы носят название *фотохимических* реакций. В зависимости от того, является ли сам рассматриваемый процесс экзо- или эндотермическим, значение световых лучей для его протекания существенно различно. В первом случае (например, при образовании HCl из элементов) свет нужен только для первоначального возникновения процесса, а дальше он самопроизвольно идет и в темноте. Напротив, во втором случае (примером которого может служить распад галогенидов Ag) процесс протекает только в меру затраты на него энергии световых лучей и при устранении освещения прекращается.

62) Фотохимическая чувствительность галидов серебра была использована, в частности, для создания светочувствительного стекла. Заключение в стеклянной массе мельчайшие частицы Ag Γ под действием сильного света разлагаются с образованием металлического серебра (и свободного галоида), отчего стекло темнеет. Так как серебро и галоид пространственно не отделены друг от друга, при ослаблении света наступает обратная реакция и стекло вновь становится прозрачным.

Подобные светочувствительные стекла, по-видимому, перспективны для использования в электронно-вычислительной технике.

63) На светочувствительности галоидных солей серебра основано их использование для *фотографии*. Фотографические пленки состоят в основном из светочувствительного слоя тонкой взвеси галнда Ag (чаще всего — AgBr) в желатине, нанесенного на целлулоид. Обычная толщина такого слоя составляет около 20 тыс, а диаметр зерен AgГ от 0.1 до 2 мк.

Освещение пленки ведет к распаду содержащегося в ней галогенида Ag, причем галоид химически связывается желатиной, а серебро образует мельчайшие зародышевые кристаллики. Последних на данном участке поверхности возникает тем больше, чем более сильному освещению этот участок подвергался. Таким образом, несмотря на внешнюю однородность находившейся под кратковременным действием света пленки, на ней уже содержится «скрытое изображение» фотографируемого предмета.

Чтобы сделать его видимым, пленку подвергают операции проявления, заключающейся в дальнейшей восстановления галогенида серебра до свободного Ag химическим путем. В качестве проявители пользуются обычно каким-либо органическим восстановителем. Существенно важно для процесса проявления то обстоятельство, что восстановление галоидного серебра быстрее всего протекает в непосредственном соседстве с уже имеющимися зародышевыми кристалликами металлического Ag. Обусловлено это, по-видимому, адсорбцией на них проявители, с одной стороны, и ролью зародышей в качестве центров кристаллизации для вновь выделяющегося металлического серебра — с другой.

Достигнув при помощи проявления достаточной четкости видимого изображения, пленку фиксируют для того, чтобы уничтожить ее чувствительность к дальнейшему действию света. Фиксаж осуществляется путем извлечения из светочувствительного слоя оставшихся неразложенными галогенидов серебра. В качестве фиксирующего агента обычно пользуются раствором гипосульфита, легко растворяющим галогениды Ag за счет комплексообразования по схеме: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgГ} = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + \text{NaГ}$ (константа нестойкости комплексного иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ равна $4 \cdot 10^{-14}$).

Получаемое путем проявления и фиксирования устойчивое на свету видимое изображение — негатив — является обратным истинному, так как темные места на нём отвечают светлым местам фотографируемого объекта и обратно. Для получения истинного изображения негатив накладывают на другую пленку или бумагу со светочувствительным слоем и подвергают действию света. Так как свет легче проходит сквозь более светлые места негатива и труднее — сквозь более темные, отношение между светом и тенью меняется при таком «печатании» снимков на обратное и становится отвечающим сфотографированному объекту.

Отпечатанный снимок— позитив — подвергают затем проявлению и фиксированию (или только последнему, если светочувствительный слой был рассчитан на получение видимого изображения непосредственно фотохимическим путем). По химии фотографических процессов имеется монографии.

64) Недавно было предложено создавать светочувствительный слой путем осаждения на стекле паров AgBr в вакууме. Толщина напыленного таким образом слоя не превышает 4 мк, а зернистость его практически не сказывается при любых увеличениях. Время последующей обработки негатива (проявлении и т. д.) исчисляется всего лишь секундами.

65) Путем введения в светочувствительный слой специальных добавок удается не только резко повышать его общую чувствительность (вплоть до времени экспозиция 10^{-12} сек) или избирательную восприимчивость к отдельным лучам спектра (в том числе инфракрасным), но и создавать слои, приобретающие под действием света и последующего проявления определенную окраску. На этом основана цветная фотография, которая обычно использует возможность облучения любого цвета путем комбинирования в соответствующих пропорциях трех элементарных цветов — красного, зеленого и синего.

66) Интересно, что подобным же образом строятся и наши вкусовые ощущения. Язык содержит рецепторы четырех основных типов, отвечающих сладкому, соленому, кислому и горькому вкусам. Различные комбинации этих элементарных вкусов создают всю гамму вкусовых восприятий человека. Интересно, что вкусовая чувствительность людей с возрастом не понижается, а повышается.

67) При нагревании все рассматриваемые галиды меняют свою окраску на более темную. Например, CuCl при 178°C синеет, а хлористое серебро становится при плавлении оранжево-желтым. Так как расплавленное AgCl хорошо пристает к стеклу, кварцу и металлам, им удобно пользоваться для создания газонепроницаемых соединений между отдельными частями аппаратуры (следует лишь иметь в виду, что при переходе из жидкого в твердое состояние объем AgCl увеличивается). Более легкоплавкие пригодные для той же цели сплавы состава 40 вес. % AgCl и 60 — TlCl (т. пл. 210°C) или 31 вес. % AgCl , 46 — AgI и 23 — TlCl (т. пл. 131°C). Расплавленное AgCl несколько растворяет металлическое серебро (0,03 мол. % при 490°C и 0,06 мол. % при 700°C).

68) Выше 1000°C все галиды Cu^+ и Ag^+ заметно летучи, причем при дальнейшем нагревании одни кипят без разложения (CuCl — при 1350°C , CuBr — при 1345°C , CuI — при 1336°C , AgCl — при 1545°C), другие начинают распадаться на элементы еще до достижения точки кипения (например, AgI). Еще легче (до достижения точки плавления) распадаются при нагревании галоидные соли одновалентного золота. По ряду Cl—Br—I термическая устойчивость рассматриваемых соединений заметно уменьшается.

69) В парах кипящие без разложения галиды частично ассоциированы с

образованием главным образом молекул $(ЭГ)_3$. Тринмер хлористой меди имеет строение шестичленного кольца с $d(CuCl) = 2,16 \text{ \AA}$ и углами, приблизительно равными 90° ($\angle CuClCu$) или 150° ($\angle ClCuCl$). В индивидуальных молекулах ЭГ ядерные расстояния равны ($\text{\AA}$): 2,33 (CuI), 2,28 (AgCl), 2,39 (AgBr), 2,54 (AgI). Для силовых констант связей в хлоридах ЭCl даются значения 2,3 (Cu), 1,8 (Ag) и 2,6 (Au). Дипольный момент молекулы AgCl равен 5,70.

70) Очень малая растворимость в воде галидов ЭГ серебра и меди по мере повышения температуры быстро увеличивается. Так, для AgCl, AgBr, AgI, CuCl и CuBr при нагревании до 350°C она возрастает соответственно в 290, 1900, 1620, 1000 и 214 раз. Медленным охлаждением подобных растворов могут быть получены кристаллы галидов ЭГ в сотни и тысячи раз более крупные, чем то обычно для них.

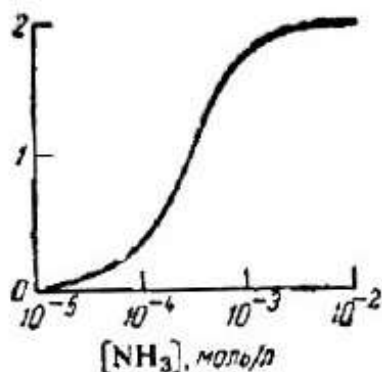


Рис. XIII-48. Значения n в формуле $[Ag(NH_3)_n]^+$.

71) В сухом состоянии галиды Cu^+ , Ag^+ и Au^+ легко присоединяют газообразный NH_3 с образованием комплексных соединений, из которых наиболее богатые аммиаком отвечают составу $[Э(NH_3)_3]Г$. Аммиакаты с еще большим содержанием NH_3 могут быть получены при пользовании жидким аммиаком. Например, AuCl в этих условиях образует комплекс состава $AuCl \cdot 12NH_3$. Получены были также комплексы некоторых из рассматриваемых галогенидов с фосфином состава ЭГ $\cdot$ PH₃ и ЭГ $\cdot$ 2PH₃.

72) Водный аммиак растворяет большинство галоидных солей Cu^+ и Ag^+ с образованием бесцветных комплексных соединений, содержащих преимущественно ноны $Э[(NH_3)_2]^+$ (рис. XIII-48). Интересно, что по ряду AgCl—AgBr—AgI растворимость галидов в водном аммиаке очень быстро возрастает (100 г насыщенного при 0°C раствора содержат 0,28 г AgCl, 2,35 г AgBr или 84,1 г AgI). Для AuCl известен бесцветный аммиакат состава $AuCl \cdot NH_3$, образующийся при взаимодействии AuCl с NH_4OH (и последующем упаривании раствора). Он нерастворим в воде, но растворяется в избытке NH_4OH (вероятно, вследствие образования $[Au(NH_3)_6]Cl$). При нагревании выше 150°C этот аммиакат разлагается. Йодистое золото образует с жидким аммиаком комплекс состава $[Au(NH_3)_6]I$.

Подобно солям Ag^+ , легко растворяется в аммиаке и Ag_2O . В результате растворения образуется комплексное основание $[Ag(NH_3)_2]OH$, диссоциирующее приблизительно в такой же степени, как NaOH. Константа нестойкости нона $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна $6 \cdot 10^{-8}$. Аналогичный комплекс одновалентной меди сам по себе еще устойчивее ($K=1 \cdot 10^{-11}$), но легко окисляется кислородом воздуха. Следует отметить, что раствор аммиачного комплекса серебра нельзя хранить (так как при стоянии из него

выделяется весьма взрывчатый осадок).

74) При помощи восстановления аммиачных растворов солей серебра могут быть получены плотно пристающие к стеклу тонкие пленки металлическою Ag. На этом основано производство зеркал. Осажденная на стекле блестящая серебряная пленка для защиты от внешних воздействий покрывается сверху лаком.

Обычно для серебрения стекла применяются два свежеприготовленных раствора, примерный рецепт получения которых дается ниже. (А) К раствору 6 г AgNO_3 в 100 мл воды добавляют водный аммиак до растворения первоначально образующегося осадка, затем 70 мл 3%-ного раствора NaOH и снова водный аммиак до полного прояснения раствора (без избытка). Последний разбавляют водой до 500 мл. (Б) Раствор 1,3 г глюкозы в 25 мл воды (к которой добавлена одна капля конц. HNO_3) кипятят 2 мин, охлаждают и разбавляют равным объемом спирта. Перед самым употреблением растворы А и Б смешивают в соотношения 10:1. Плотная пленка серебра осаждается на стекле (предварительно тщательно очищенном обработкой горячей смесью $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, затем дистиллированной водой и, наконец, спиртом) примерно через $\frac{1}{2}$ ч. При необходимости получения более толстого слоя Ag обработку повторяют со свежими порциями растворов еще один или два раза. Образовавшийся осадок серебра промывают водой и спиртом.

75) Раствором AgNO_3 в водном аммиаке иногда пользуются для нанесения несмываемых при стирке меток на белье. Проявление и закрепление метки достигается путем немедленного проглаживания помеченного места горячим утюгом. В случае необходимости снятия такой метки это может быть осуществлено обработкой ее крепким раствором KI с последующей промывкой водой.

76) Электролитическая диссоциация малорастворимых галидов серебра невелика: для констант диссоциации молекул AgCl и AgBr даются значения соответственно $2 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-5}$. В достаточно крепких растворах галоидоводородных кислот и их щелочных солей галиды Cu^+ , Ag^+ и Au^+ заметно растворимы (особенно при нагревании). Например, в насыщенном растворе NaCl растворимость AgCl при обычных условиях равна $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (против $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для воды). На производных серебра было показано, что с увеличением радиуса Э^+ щелочного металла растворимость несколько возрастает. Растворение обусловлено образованием комплексных кислот или их щелочных солей, многие из которых были выделены в твердом состоянии. Таковы, например, перламутрово-серые иглы $\text{H}[\text{CuCl}_2]$, бесцветные кристаллы $\text{K}[\text{AgI}_2]$, $\text{K}_2[\text{AgI}_3]$, $\text{Na}[\text{AuCl}_2]$ и др. Известные значения констант нестойкости комплексных ионов типа $[\text{ЭГ}_2]'$ сопоставлены в приводимой табличке:

	Cu	Ag	Au
Cl	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Br	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-13}$
I	$5 \cdot 10^{-9}$		

Как видно из этих данных, по рядам $\text{Cu}^+ \text{—} \text{Ag}^+ \text{—} \text{Au}^+$ и $\text{Cl}^- \text{—} \text{Br}^- \text{—} \text{I}^-$ устойчивость однотипных комплексов возрастает. Интересно, что тенденция к повышению координационного числа Ag^+ (с последовательным образованием комплексов типа $\text{Ag}\Gamma'_2$, $\text{Ag}\Gamma''_3$, $\text{Ag}\Gamma'''_4$) по ряду $\text{Cl} \text{—} \text{Br} \text{—} \text{I}$ не уменьшается, а увеличивается.

77) Система $\text{Ag}^+ \text{—} \text{Br}^-$ была изучена также в эквимольном расплаве $\text{NaNO}_3 \text{—} \text{KNO}_3$ при 280°C . Произведение растворимости бромистого серебра оказалось равным $3 \cdot 10^{-7}$, а для константы диссоциации AgBr и константы нестойкости иона AgBr'_2 , получены значения соответственно $4 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-5}$.

78) Малорастворимые галиды серебра растворимы в крепких горячих растворах (а также AgClO_4 и AgF). Из подобных растворов могут быть выделены двойные соли AgNO_3 и соответствующего галида Ag , характеризующиеся определенными температурами плавления ($^\circ\text{C}$):

$\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCl}$	$\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgBr}$	$\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgI}$	$2 \text{AgNO}_3 \cdot \text{AgI}$
160	182	94	105

В рассматриваемых двойных соединениях комплексообразователем является ион галоида, строение их отвечает формулам $[\text{Ag}_2]\text{NO}_3$ и $[\text{Ag}_3]\text{NO}_3)_2$. Для констант нестойкости ионов $[\text{Ag}_2]'$ и $[\text{Ag}_3]''$ даются следующие значения: $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ (Cl), $2 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ (Br), $1 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-14}$ (I).

79) Бесцветные аммиачные и солянокислые растворы CuCl на воздухе быстро окрашиваются (соответственно — в синий или зеленый цвет) вследствие постепенно идущего окисления Cu^+ до Cu^{2+} . В газовом анализе этими растворами часто пользуются для улавливания окиси углерода. Последняя поглощается ими на холоду и вновь выделяется при нагревании. Из насыщенных окисью углерода растворов может быть выделено бесцветное соединение состава $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Соответствующий безводный продукт присоединения ($\text{CuCl} \cdot \text{CO}$) образуется только под большим давлением. Он представляет собой рыхлый белый порошок, давление CO над которым уже при 0°C составляет

67 мм рт. ст. Аналогичные производные CuBr и CuI еще менее устойчивы. Подобное же по составу бесцветное соединение золота ($\text{AuCl}\cdot\text{CO}$) образуется в результате взаимодействия AuCl_3 и CO при 90°C . Для серебра карбонильные производные не получены.

80) К галоидным солям Cu^+ , Ag^+ и Au^+ близко примыкают их цианиды: белые CuCN и AgCN и желтый AuCN . Температура плавления CuCN лежит при 473°C (в атмосфере азота), а цианиды серебра и золота разлагаются еще до ее достижения. Под давлением около 73 тыс. ат. температура плавления AgCN равна 443°C (а ее экстраполяция к обычному давлению дает 346°C). В отличие от галоидных солей серебра AgCN не темнеет под действием света. Кристалл его строится из бесконечных линейных цепей типа $\dots\text{Ag}\dots\text{C}=\text{N}\dots\text{Ag}\dots\text{C}=\text{N}\dots$ т. е. серебро оказывается связанным и с углеродом, и с азотом цианидных анионов. Аналогичная структура установлена и для цианида одновалентного золота. Интересно, что расстояние между соседними атомами Au в таких цепях ($5,09 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем между соседними атомами Ag ($5,26 \text{ \AA}$). Частота валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ в AgCN (2178 см^{-1}) значительно выше, чем в ионной структуре NaCN (2060 см^{-1}).

81) Все три соли почти нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, но более или менее хорошо растворяются в веществах, образующих с ионами рассматриваемых элементов комплексные соединения (NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.) Особенно легко идет их растворение в присутствии цианидов щелочных металлов. При этом получают весьма устойчивые, легко растворимые в воде бесцветные комплексные соли типа $\text{M}[\text{Э}(\text{CN})_2]$. Константы нестойкости отвечающих им комплексных анионов изменяются по ряду $1\cdot 10^{-24}$ (Cu), $8\cdot 10^{-22}$ (Ag), $5\cdot 10^{-33}$ (Au). В кристаллах $\text{K}[\text{Э}(\text{CN})_2]$ ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ линейны (силовые константы связей $\text{Э} - \text{C}$ характеризуются значениями соответственно 1,8 и 2,7), тогда как ион $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ несколько изогнут ($\angle\text{CCuC} = 134^\circ$ при $d(\text{CuC}) = 1,92 \text{ \AA}$), что обусловлено близким соседством с атомом Cu атома N одного из соседних анионов [$d(\text{CuC}) = 2,05 \text{ \AA}$].

82) Для меди и отчасти серебра известны также комплексы с более высокими координационными числами — типов $\text{M}_2[\text{Э}(\text{CN})_3]$ и $\text{M}_3[\text{Э}(\text{CN})_4]$. В тетраэдрическом ионе $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ силовая константа связи $\text{Cu} - \text{C}$ равна 1,3. Нагревание CuCN ($\text{ПР} = 3\cdot 10^{-30}$ с раствором FeCl_3 может служить методом получения циана: $2\text{CuCN} + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{CuCl} + 2\text{FeCl}_2 + (\text{CN})_2$.

83) Нормальные потенциалы (ϕ) для протекающих в щелочной среде процессов $\text{Э} + 2\text{CN} = [\text{Э}(\text{CN})_2]^- + e$ равны — 0,43 (Cu), — 0,31 (Ag) и — 0,61 (Au), т. е. близки к потенциалу водородного электрода (рис. У-35). Несмотря на принципиальную обратимость при этих условиях реакций по схеме $\text{Э} + \text{H}' = \text{Э}' + \text{H}$, вытеснение водорода заметно наблюдается лишь в случае меди (склонной к образованию ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$). Однако в присутствии окислителей происходит довольно быстрое растворение также серебра и золота, так как равновесие $\text{Э} + \text{H}' = \text{Э}' + \text{H}$

смещается вправо за счет связывания уже не только Э', но и водорода (путем окисления его до воды). При доступе кислорода воздуха золото и серебро растворяются в NaCN по суммарному уравнению: $4Э + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Э(CN)_2] + 4NaOH$. В качестве промежуточного продукта при этом, по-видимому, образуется перекись водорода, расходуемая затем на дальнейшее окисление. Растворами комплексных цианидов Ag и Au часто пользуются для электролитического серебрения и золочения других металлов (главным образом меди).

84) Для роданидных производных Cu^+ и ее аналогов характерна связь катиона с анионом через серу. Однако кристаллы AgSCN слагаются из бесконечных зигзагообразных цепей типа $\dots AgSCN \dots AgSCN \dots$ (с углом 104° при атоме серы), в которых Ag^+ имеет контакты не только с серой ($d(AgS) = 2,43 \text{ \AA}$), но и с азотом соседней молекулы [$d(AgN) = 2,22 \text{ \AA}$]. Простые роданиды Cu^+ и Ag^+ представляют собой белые вещества, почти не растворимые в воде, но при избытке ионов SCN^- растворяющиеся с образованием комплексных соединений. Из них для серебра известны типы $M[Ag(SCN)_2]$, $M_2[Ag(SCN)_3]$ и $M_3[Ag(SCN)_4]$, а также $(NH_4)_3[Ag(SCN)_6]$. Для меди получены $Cs[Ag(SCN)_2]$ и $Na_3[Ag(SCN)_4] \cdot 4H_2O$. Последняя соль интересна тем, что в ее концентрированном растворе фильтровальная бумага сильно набухает, а при последующем нагревании образует прозрачный раствор, который при охлаждении застывает в гель. Для констант нестойкости ионов $[Э(SCN)_2]^-$ даются значения $1 \cdot 10^{-11}$ (Cu), $3 \cdot 10^{-12}$ (Ag) и $1 \cdot 10^{-25}$ (Au). Роданистые производные Au^+ малоустойчивы и постепенно разлагаются с выделением металлического золота.

85) Из других солей Cu^+ , Ag^+ и Au^+ практически приходится иметь дело почти исключительно с производными серебра. Данные по растворимости (моль/л H_2O) некоторых солей Ag при обычных условиях сопоставлены ниже:

ClO_4^-	NO_3^-	ClO_3^-	CH_3COO^-	ClO_2^-	SO_4^{2-}	NO_2^-	BrO_3^-	SeO_4^{2-}
27	15	$5 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	CrO_4^{2-}	N_3^-	IO_3^-	PO_4^{3-}	CN^-	SCN^-	S^{2-}
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$

Как видно из приведенного сопоставления, большинство солей серебра малорастворимо в воде.

86) В крепких растворах соответствующих солей щелочных металлов труднорастворимые соли Ag обычно более или менее легко растворяются вследствие образования комплексных соединений. Последние характеризуются различной устойчивостью (например, константы нестойкости ионов $[Ag(NO_2)_2]^-$ и $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ равны соответственно $6 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Интересными комплексными производными серебра являются соли состава $Cs_3Ba[Ag(NO_3)_6] \cdot 2H_2O$ и $(NH_4)[Ag(S_2O_3)_4X_2]$ (где X — Cl^- , Br^- или SCN^-), в которых Ag имеет, по-видимому, координационное число шесть.

87) Азотнокислое серебро (т. пл. $209,6^\circ C$) широко используется при

изготовлении зеркал и в медицине (часто в виде сплава 1 вес. ч. AgNO_3 с 2 вес. ч. KNO_3 под названием «ляпис»). Расплавленное AgNO_3 может служить средой для криоскопии (криоскопическая константа $26,5 \text{ град/моль}$). Термическое разложение этой соли наступает лишь выше 350°C . Для системы $\text{AgNO}_3\text{—KNO}_3$ установлено наличие плавящейся при 125°C эвтектики (55,6 мол.% AgNO_3). Азотнокислое серебро растворимо и в некоторых органических жидкостях. Примерами могут служить приводимые ниже данные (в молях AgNO_3 на 100 молей растворителя при обычных условиях):

H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COCO_3	$\text{CH}_3\text{COOCO}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	CH_3CN
27	0,68	0,57	0,21	1,4	9,8	21,3	41,6

как видно из этих данных, особенно хорошими растворителями AgNO_3 являются азотсодержащие органические соединения. Для Cu^+ и Au^+ нитраты не получены (однако некоторые производящиеся от CuNO_3 комплексы известны).

88) Пропускание этилена при 0°C в насыщенный водный раствор азотнокислого серебра сопровождается осаждением белого комплекса $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{AgNO}_3$. В индивидуальном состоянии он устойчив лишь ниже 30°C (или под повышенным давлением этилена).

89) Энергия кристаллической решетки перхлората серебра оценивается в 165 ккал/моль . При нагревании эта бесцветная соль не плавится, а около 500°C разлагается. Она легко растворима не только в воде, но и во многих органических жидкостях. Твердая фаза обычно содержит сольваты с растворителем, типа $\text{AgClO}_4 \cdot n\text{Рл}$ (где Рл — молекула растворителя). Некоторые числовые данные для 25°C приводятся ниже (растворимость в молях AgClO_4 на 100 молей растворителя):

Растворитель	H_2O	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
Растворимость	48	10,0	2,4	2,0	42
n	1	4	6	1	0

Сольват $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ устойчив лишь ниже $22,6^\circ\text{C}$. Обращает на себя внимание почти одинаковая растворимость AgClO_4 в анилине и бензоле, а также исключительно высокая (для неорганического соединения) его растворимость в толуоле. Отмечалось, что при добавлении небольшого количества воды она еще увеличивается.

Перхлорат серебра хорошо растворим также в глицерине, уксусной кислоте, нитробензол и хлорбензоле. Раствор его в нитрометане обладает хорошей электропроводностью. В разбавленном ($0,0002 \text{ M}$) бензольном растворе перхлорат серебра мономерен и обнаруживает дипольный момент $10,7$. но по мере повышения концентрации этот момент уменьшается (до $4,7$ для $0,005 \text{ M}$ раствора), что обусловлено, вероятно, частичной димеризацией AgClO_4 . Следует отметить, что сочетания этой соли с большинством органических молекул способны взрываться (при

нагревании или ударе).

90) По рентгеноструктурным данным монокристалл $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ строится из цепей типа $\dots\text{Ag}^+\dots\text{C}_6\text{H}_6\dots\text{Ag}^+\dots\text{C}_6\text{H}_6$ и располагающихся в промежутках между ними ионов ClO_4^- . Расстояния от нона Ag^+ до ближайшей связи $\text{C}-\text{C}$ двух колец неодинаковы (2,50 и 2,63 Å). Интересно искажение бензольного кольца: $d_4(\text{C}-\text{C})$ в ближайшей к Ag^+ связи равно 1,35 Å, тогда как в остальных — 1,43 Å; из $\angle\text{C}-\text{C}$ два равны 116°, а остальные — 122°.

Еще большее искажение бензольного кольца наблюдается у комплекса $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CuAlCl}_4$. Атом меди в его кристалле координирован тремя атомами хлора и одной связью $\text{C}-\text{C}$ (от атомов которой он находится на расстояниях 2,15 и 2,30 Å). Связь эта имеет длину 1,27 Å, а длины остальных (1,41—1,25—1,37 — 1,29— 1,40) явно чередуются.

91) Подобно AgClO_4 хорошая растворимость в некоторых органических растворителях характерна для серебряных солей комплексных фторокислот — AgBF_4 и $\text{Ag}\text{ЭF}_6$ (где Э — P, As, Sb, Nb, Ta). Они растворимы в толуоле также гораздо лучше, чем в бензоле. Для большинства из них выделены кристаллосольваты, например, типа $\text{Ag}\text{ЭF}_6 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$. То обстоятельство, что AgBF_4 умеренно растворим в циклогексене, но нерастворим в циклогексане, прямо указывает на наличие взаимодействия между Ag^+ и π -связью молекулы растворителя.

92) Желтоватый нитрит серебра может, по-видимому, существовать в двух формах: $\text{Ag}-\text{ONO}$ и $\text{Ag}-\text{NO}_2$ (причем обычно получается их смесь). Так, при его взаимодействии с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ образуются примерно одинаковые количества этилнитрита и нитроэтана (тогда как KNO_2 дает только этилнитрит). Термическое разложение нитрита серебра наступает уже выше 128 °C. В водном растворе соль эта умеренно диссоциирована ($K=2 \cdot 10^{-2}$). На воздухе она медленно окисляется до нитрата.

93) Бесцветный AgClO_3 (т. пл. 230 °C) может быть получен, в частности, взаимодействием мелкоизмельченного серебра с хлорноватой кислотой по схеме $6\text{Ag}+6\text{HClO}_4=\text{AgCl}+5\text{AgClO}_3+3\text{H}_2\text{O}$. Кислотами (даже уксусной) AgClO_3 разлагается с образованием AgCl и выделением кислорода, тогда как AgBrO_3 по отношению к ним гораздо устойчивее, а AgIO_3 не разрушается даже горячей серной или азотной кислотой. По всей вероятности, серебро в этих солях связано непосредственно с галоидом.

94) Белый сульфат серебра (т. пл. 660 °C) устойчив на воздухе и начинает разлагаться по схеме $\text{Ag}_2\text{SO}_4=2\text{Ag}+\text{SO}_2+\text{O}_2$ лишь около 1000 °C. Растворимость его в серной кислоте значительно выше, чем в воде (вследствие образования более растворимого бисульфата — AgHSO_4). Напротив, в растворе K_2SO_4 она ниже, чем в воде, что указывает на малую тенденцию нона Ag^+ к комплексообразованию с ионами SO_4^{2-} . Для

константы диссоциации нона AgSO_4' дается значение 0,59.

95) Желтоватый карбонат серебра при нагревании выше 100°C начинает разлагаться по схеме $\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 20 \text{ ккал} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (энергия активации распада составляет 23 ккал/моль, а давление CO_2 в 1 атм достигается при 218°C). Интересно строение гораздо лучше растворимой смешанной соли KAgCO_3 ; кристаллы ее слагаются из ионов K^+ и цепей, образованных нонами AgCO_3^- .

96) Из других солей серебра производные типа AgOГ известны лишь в растворах и более или менее быстро ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$) распадаются по схеме $3\text{AgOГ} = 2\text{AgГ} + \text{AgГO}_3$. Желтый AgClO_2 и бесцветный AgN_3 , (т. пл. 252°C) взрывчаты. Для электролитической диссоциации CH_3COOAg дается значение $K = 0,18$, а для ионов AgSO_3' и $\text{Ag}_2\text{SO}_3'$ соответственно $4 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-9}$. Как Ag_2SO_3 , так и $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бесцветны и малорастворимы в воде.

97) Ввиду довольно высокой стоимости серебра соединения его после использования обычно собирают в специальных банках. Для регенерации Ag из таких остатков их кипятят с гранулированным цинком в присутствии HCl , что сопровождается осаждением порошкообразного серебра. Последнее отделяют от избытка Zn , обрабатывают при нагревании разбавленной HCl и затем промывают водой. При необходимости более тщательной очистки полученное серебро, после растворения в HNO_3 , выделяют в виде AgCl . Хлористое серебро смешивают с разбавленным NaOH и добавляют формалин. При нагревании на водяной бане Ag быстро выделяется в виде рыхлого черного порошка, который отделяют от жидкости и последовательно промывают разбавленной H_2SO_4 , водой, раствором NH_4OH и снова водой. Хлористое серебро может быть разложено также сплавлением с содой — реакция идет по уравнению: $4\text{AgCl} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaCl} + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{Ag}$.

98) Из солей Cu^+ ближе всего к рассмотренным ранее галндам, цианиду и роданиду стоят азид — CuN_3 . Бледно-зеленые кристаллы этой соли почти нерастворимы в воде (а под действием света она разлагается на элементы).

99) Сульфат одновалентной меди может быть получен при 200°C по реакции $2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой бесцветные кристаллы, устойчивые в сухом воздухе, но водой разлагаемые на CuSO_4 и Cu . Соль эта является сильным восстановителем (например, гидрокснламин количественно переводится ею в аммиак).

100) Сульфит одновалентной меди может быть получен действием тока SO_2 на кипящий концентрированный раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в уксусной кислоте. Реакция идет по уравнению $3\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + \text{Cu}_2\text{SO}_3 + 6\text{CH}_3\text{COOH}$ и сульфит осаждается в виде белого кристаллогидрата $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Имеется указание на возможность получения и красной октамерной формы этого вещества $(\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_8$. При нагревании на воздухе димедьсульфит переходит в Cu_2O . Он

малорастворим в воде, но с растворами сульфитов щелочных металлов образует растворимые комплексные сульфиты (устойчивые лишь при $\text{pH}=7\div 8$). Для констант нестойкости ионов CuSO_3' , $\text{Cu}(\text{SO}_3)_2'''$ и $\text{Cu}(\text{SO}_3)_3''''$ даются значения $7 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-8}$ и $6 \cdot 10^{-13}$. Интересным производным иона CuSO_3^- является красная соль $\text{Cu}(\text{CuSO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждающаяся при пропускании тока SO_2 в 10%-ный раствор.

101) Нейтральный тиосульфат Cu^+ не получен. Для ионов $\text{CuS}_2\text{O}_3'$, $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2'''$ и $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3''''$ даются значения констант нестойкости $5 \cdot 10^{-11}$, $6 \cdot 10^{-12}$ и $2 \cdot 10^{-14}$.

102) При действии NO_2 на полученную восстановлением мелкораздробленную медь при $25\text{—}30^\circ\text{C}$ образуется соединение состава Cu_2NO_2 которое следует, по видимому, рассматривать как соль гидроазотистой кислоты. Это — коричневое вещество, устойчивое в сухом воздухе, но бурно разлагающееся водой с отщеплением NO .

103) Для Cu^+ довольно характерно комплексообразование с ацетонитрилом. Общим способом образования таких комплексов является действие порошка меди на раствор в CH_3CN соответствующей соли Cu^{2+} . Интересно, что их составы (и свойства) сильно зависят от природы аннона. Так, в случаях Cl^- и Br^- комплексы отвечают формуле $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CuI}$ (и, по-видимому, являются неэлектролитами), а в случаях NO_3^- , ClO_4^- и BF_4^- — формуле $[\text{Cu}(\text{NCCCH}_3)_4]\text{X}$ (и в ацетонитрильном растворе распадаются на однозарядные ноны). Наиболее устойчивый из них перхлорат плавится при 175°C , 9 разлагается лишь при 205°C (со взрывом). Водой все эти комплексы разлагаются.

104) Из производных Au^+ , помимо рассмотренных выше, известны лишь немногие. Ближе всего к его галидам, цианиду и роданиду стоит азид — AuN_3 (теплота образования из элементов — 67 ккал/моль). Эта бесцветная соль может быть получена по схеме: $\text{AuCl}_3 + 3\text{NaN}_3 = 3\text{NaCl} + \text{AuN}_3 + 3\text{N}_2$. Она растворима в воде и очень взрывчата (даже в растворе). Нейтральный тиосульфат одновалентного золота неизвестен, но по схеме $\text{AuI} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaI} + \text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ может быть получен тиосульфатный комплекс, выделяющийся из раствора в форме бесцветного кристаллогидрата (с $2\text{H}_2\text{O}$). Обработкой порошка золота в ацетонитрильной среде перхлоратом серебра был получен кристаллический комплекс состава $[\text{Au}(\text{NCCCH}_3)_2]\text{ClO}_4$. Интересен красный комплекс состава $\text{Au}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4\text{Cl}$, распадающийся в растворе на два иона. Строение его катиона отвечает, вероятно, формуле $\{\text{Au}^1[\text{Au}^0\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4\}$.

105) Сульфиды Cu^+ , Ag^+ и Au^+ в воде и разбавленных кислотах практически нерастворимы. Темно-серый Cu_2S (т. пл. 1130°C) встречается в природе и является важной промышленной рудой меди. Он может быть синтезирован путем действия только давления (порядка тысяч атмосфер) на смесь тонких порошков Cu и S . Интересным свойством Cu_2S является резкое уменьшение электрического сопротивления с повышением давления: при 12 тыс. ат. оно составляет всего 0,1% от величины в обычных условиях. Взаимодействие Cu_2S с раствором AgNO_3 протекает по

уравнению: $\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Ag} + 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

106) Черный Ag_2S (т. пл. 825°C) представляет собой особенно труднорастворимую соль и поэтому осаждается ионом S^{2-} из растворов всех соединений серебра. Образование Ag_2S происходит также при действии H_2S (в присутствии влаги и кислорода воздуха) на металлическое серебро. Реакция по уравнению: $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ медленно идет уже в обычных условиях и вызывает постепенное потемнение серебряных предметов домашнего обихода.

В принципе взаимодействие между Ag и H_2S может происходить и с вытеснением водорода, так как из-за очень малой растворимости Ag_2S потенциал серебра снижается до $-0,71$ в. Однако в отсутствие кислорода образование Ag_2S протекало бы несравненно медленнее. При контакте с алюминием в разбавленном растворе соды сульфид серебра легко восстанавливается до металла.

107) Коричнево-черный (во влажном состоянии — серый) сульфид одновалентного золота при нагревании до 240°C разлагается на элементы. Он может быть получен действием H_2S на подкисленный раствор $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Так как протекающая по схеме $2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{S}^{2-} = \text{Au}_2\text{S} + 4\text{CN}^-$ реакция его образования обратима, необходимо сильное насыщение раствора сероводородом. На обратимости аналогичной реакции также для Ag_2S основан иногда применяемый метод извлечения серебра из его сернистых руд; Чтобы сместить ее равновесие влево, ионы S^{2-} удаляют в этом случае путем окисления их (кислородом продуваемого сквозь раствор воздуха) до ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SCN^- .

108) Сульфиды одновалентных Cu , Ag и Au частично растворимы в растворах сульфидов щелочных металлов вследствие образования тиосолей. Легче всего идет растворение в случае Au^+ , для тиосолей которого характерны типы $\text{M}[\text{AuS}]$ и $\text{M}_3[\text{AuS}_2]$. Выделяющиеся при подкислении их растворов свободные тиокислоты неустойчивы и тотчас распадаются на AuS и H_2S . Для меди описаны и некоторые полисульфидные производные, а для серебра — тиогалиты типа $\text{Ag}_3\text{S}\Gamma$ (где Γ — Br , I).

109) Селениды и теллуриды общих формул $\text{Э}_2\text{Se}$ и $\text{Э}_2\text{Te}$ известны для всех элементов подгруппы меди. Лучше других изученные производные серебра могут быть получены, в частности, по схеме $4\text{AgNO}_3 + 3\text{Э} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{AgЭ} + \text{H}_2\text{ЭO}_3 + 4\text{HNO}_3$ взаимодействием селена или теллура (Э) с горячим раствором азотнокислого серебра. Черный Ag_2Se (т. пл. 880°C) и синевато-серый Ag_2Te (т. пл. 959°C) устойчивы на воздухе и практически нерастворимы в воде. Теллурид серебра является эндотермическим соединением (теплота образования из элементов — 7 ккал/моль).

110) Сульфиды, селениды и теллуриды серебра растворимы в крепких

растворах AgNO_3 . Растворимость увеличивается с ростом их концентрации и по ряду S—Se—Te . Обусловлена она образованием комплексов состава $\text{Ag}_2\text{Э} \cdot n\text{AgNO}_3$, в которых комплексообразователем является атом Э. Были выделены, в частности, $[\text{SAg}_3]\text{NO}_3$ и $[\text{TeAg}_3](\text{NO}_3)_6$. Рентгеноструктурное исследование кристаллов первого из этих соединений показало, что катионы слагаются в бесконечные цепи типа $\dots\text{SAg}_2\text{SAg}_3\dots$ с шестерной координацией серы, а анионы NO_3^- располагаются в пустотах между ними. Сухим путем были получены также комплексы типа $[\text{Ag}_3\text{S}]\Gamma$ (где Γ —Br или I). Бромид распадается (на Ag_2S и AgBr) при 430°C , а иодид устойчив до 550°C .

111) При нагревании до 50°C водного раствора CuSO_4 с фосфорноватистой кислотой (H_3PO_2) из него медленно выделяется светлый красно-коричневый осадок, в котором соотношение меди и водорода близко отвечает простейшей формуле CuH . Более чистый (и безводный) гидрид меди осаждается из пиридино-тетрагидрофурано-эфирной среды в результате реакции по схеме $4\text{CuI} + \text{LiAlH}_4 = \text{LiAlI}_4 + 4\text{CuH}$. Для теплоты образования из элементов дается значение -5 ккал/моль . В его кристаллах $d(\text{CuH}) = 1,73$ и $d(\text{CuCu}) = 2,89 \text{ \AA}$ (против $2,56 \text{ \AA}$ у металлической меди). Гидрид меди устойчив на воздухе и по отношению к разбавленным кислотам, но с концентрированной HCl взаимодействует по схеме: $\text{CuH} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{CuCl}$. Нагревание (в сухом состоянии выше 60°C , во влажном — выше 45°C) вызывает распад CuH на элементы. В пиридине он растворяется с кроваво-красным окрашиванием жидкости.

112) Для нестойких молекул ЭН в газовой фазе были найдены следующие значения ядерных расстояний ($\text{\AA}$) и энергий диссоциации (ккал/моль): $1,46$ и 66 (Cu), $1,62$ и 53 (Ag), $1,52$ и 74 (Au). Интересно, что ядерное расстояние в AuH существенно меньше, чем в AgH , а энергия диссоциации значительно больше. Обусловлено это, как и повышенное сродство Au к электрону (доп. 2), по-видимому, лантанидным сжатием.

113) Для Cu^+ и Ag^+ известны некоторые малоустойчивые двойные гидриды (в скобках даются температуры, выше которых они разлагаются): белые CuBH_3 (-12°C) и AgBH_4 (-30°C), желтые CuAlH_4 (-70°C) и AgAlH_4 (-50°C), оранжевый AgGaH_4 (-75°C). Аналогичные производные золота не получены. Устойчивость рассматриваемых гидридов может быть иногда сильно повышена комплексообразованием. Например, $\text{AgBH}_4 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ плавится лишь при 133°C .

114) С азотом элементы подгруппы меди непосредственно не соединяются. Темно-зеленый нитрид меди (Cu_3N) является эндотермичным соединением (теплота образования из элементов -18 ккал/моль) и может быть получен нагреванием CuO до 270°C в токе аммиака. Он устойчив на воздухе при обычных условиях, но разлагается разбавленными кислотами. Нагревание выше 300°C ведет к распаду Cu_3N на элементы.

115) Аналогичный по составу нитрид серебра еще более эндотермичен (теплота образования из элементов -61 ккал/моль). Его коричневые

кристаллы могут быть получены введением ацетона (или спирта) в аммиачный раствор Ag_2O . При стоянии аммиачных растворов солей серебра Ag_3N собирается на дне сосуда в виде черного осадка, чрезвычайно взрывчатого даже во влажном состоянии. Вероятно, осадок этот содержит также имид серебра — Ag_2NH .

Белый (на свету чернеющий) осадок амида серебра может быть получен действием KNH_2 на раствор соли Ag^+ в жидком аммиаке. Как и черный имид, AgNH_2 очень взрывчат.

116) При действии аммиака на водную суспензию Au_2O образуется нитридное

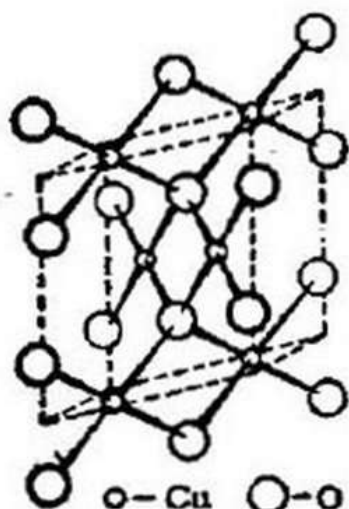


Рис. XIII-49. Схема координации в кристалле Cu_2O .

производное состава $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3$, которое после промывания разбавленной кислотой переходит в $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{aq}$. В сухом состоянии оба соединения взрывчат.

117) Фосфиды элементов подгруппы меди — Cu_3P , CuP_2 , AgP_2 , AgP_3 и Au_2P_3 — могут быть получены взаимодействием элементов. Лучше других изучен Cu_3P (теплота образования из элементов 36 ккал/моль). Это светло-серое вещество обладает металлической проводимостью, плавится лишь при 1022°C (с разложением) и не растворяется в кислотах (не являющихся сильными окислителями). Металлическая проводимость характерна и для Au_2P_3 , тогда как CuP_2 и AgP_2 являются полупроводниками (дырочного типа).

118) С углеродом медь и ее аналоги непосредственно не соединяются. Однако карбиды Cu^+ , Ag^+ , и Au^+ могут быть получены косвенным путем — действием ацетилена на аммиачные растворы солей Cu^+ и Ag^+ или на раствор тиосульфатного комплекса Au^+ . Образующиеся карбиды (точнее, ацетилиды) — коричнево-красный Cu_2C_2 , белый Ag_2C_2 и желтый Au_2C_2 — в воде практически нерастворимы и в сухом состоянии чрезвычайно взрывчат. Известен также ацетилид двухвалентной меди — CuC_2 .

119) Взаимодействием Ag_2C_2 с $\text{KC}\equiv\text{CH}$ в жидком аммиаке был получен комплексный ацетилид $\text{K}[\text{Ag}(\text{CCH})_2]$ и представляет собой бесцветные кристаллы, очень чувствительные к свету и влаге. Известен и близкий по свойствам бесцветный $\text{K}[\text{Au}(\text{CCH})_2]$.

120) Для золота получено циклопентадиенильиос производное — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Au}$. Оно представляет собой желтый порошок, неустойчивый уже при обычной температуре.

121) Нормальный потенциал для реакции по схеме $\text{Cu}^{++} + e = \text{Cu}^{\cdot}$ равен +0.15 в. Фактически он сильно зависит от окружения. Так, пиридин смещает

равновесие в сторону Cu^{I} и потенциал повышается до +0,30 в, а этнлендиамин — в сторону Cu^{II} и потенциал снижается до —0,35 в. В первом случае Cu^{II} ведет себя как окислитель, а во втором — Cu^{I} как восстановитель. Из анионов некоторые (например, Br^- , I^-) стабилизируют Cu^{I} , тогда как другие (например, NO_3^- , SO_4^{2-}) стабилизируют Cu^{II} . Для радиуса Cu^{2+} дается значение 0,80 Å.

122) Теплота образования CuO из элементов равна 37 ккал/моль. В ее кристалле $d(\text{CuO})$ — 1,95 Å и каждый атом координирован четырьмя противоположными, причем координация Cu плоская, а O — тетраэдрическая (рис. XIII-49).

123) По отношению к нагреванию окись меди довольно устойчива: распад ее на Cu_2O и кислород начинается лишь около 800 °C (давление кислорода в 1 ат достигается при 1110°C). Под повышенным давлением кислорода CuO плавится при 1335 °C, а в атмосфере водорода легко восстанавливается уже при 250°C. Легко восстанавливается она до металла и при накаливании с углем.

124) При небольшом избытке кислорода (против формулы CuO) окись меди является полупроводником p -типа. Слагающийся из амальгамированного цинка, 20%-ного раствора NaOH и прессованной CuO элемент $\text{Zn}[\text{NaOH}]\text{CuO}$ работает по схеме: $\text{Zn} + \text{CuO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{Cu}$ и развивает электродвижущую силу в 1,15 в (при малом внутреннем сопротивлении). Паста из порошка окиси меди и фосфорной кислоты может служить хорошим быстро твердеющим цементом для связывания друг с другом металлических или стеклянных деталей.

125) В процессе нейтрализации кислых растворов солей, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ осаждается около $\text{pH} = 5$. Осаждением раствора CuSO_4 щелочью в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ может быть получена кристаллическая гидроокись меди ($\text{ПР} = 2 \cdot 10^{-19}$). Такая ее форма начинает отщеплять воду лишь около 150°C. Электролитическая диссоциации иона CuOH^+ характеризуется значением $K = 3 \cdot 10^{-7}$.

126) В избытке концентрированного раствора сильной щелочи гидроокись меди растворима вследствие образования синих купритов (NaHCuO_2 , Na_2CuO_2 и т. п.). Однако последние весьма неустойчивы и при разбавлении раствора разлагаются с выделением $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это показывает, что кислотные свойства гидроокиси меди выражены очень слабо (по приблизительной оценке $K_1 = 10 \cdot 10^{-10}$ и $K_2 = 10^{-13}$).

В твердом состоянии из купритов получены лишь производные некоторых щелочных и щелочноземельных металлов. Судя по числу молекул кристаллизационной воды, они имеют комплексную структуру. Например, синему куприту натрия отвечает формула $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, а светло-синему куприту бария — $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Такая трактовка косвенно подтверждается трудностью обезвоживания рассматриваемых

соединений. Так, первая из приведенных солей отщепляет воду лишь выше 180 °С. вторая—лишь выше 250 °С.

127) При действии спиртового раствора KOH и H₂O₂ на охлажденный до — 50 °С спиртовой раствор CuCl₂•2H₂O образуется коричнево-черный осадок, в котором мольное соотношение меди, активного кислорода и воды равно 1:1:1. Является ли это соединение перекисным производным меди (CuO₂ • H₂O либо Cu(OH)OOH] или представляет собой продукт присоединения H₂O₂ к окиси меди (CuO • H₂O₂), пока не ясно. Были описаны подобные же продукты, образующиеся при взаимодействии основного карбоната меди с эфирным раствором H₂O₂ или в системе Cu(OH)₂—H₂O₂—H₂O при низких температурах, но структура их тоже не ясна. Перекисные производные серебра и золота неизвестны.

128) Ион [Cu(NH₃)₄]²⁺ представляет собой квадрат с d(CuN) = 2,05 Å. Его константа нестойкости равна 1•10⁻¹³. Помимо различных солей этого комплексного катиона, в виде кристаллогидрата [Cu(NH₃)₄](OH)₂•3H₂O было выделено и основание. При нагревании его солей до 150—250 °С отщепляется часть аммиака и образуются соответствующие соли катиона [Cu(NH₃)₂]²⁺. Последний линейен, и для d(CuN) даются значения 2,03 Å (в [Cu(NH₃)₂]Br₂) или 1,98 Å (в [Cu(NH₃)₂](N₃)₂). Вместе с тем при высоких концентрациях NH₄OH было установлено образование в растворах ионов [Cu(NH₃)₅]⁺ и [Cu(NH₃)₆]⁺. Некоторые из таких комплексов, например [Cu(NH₃)₅]SO₄ и [Cu(NH₃)₆]Г (где Г — Cl, Br, I), получены в твердом состоянии. Вследствие образования аммиачных комплексов металлическая медь при доступе воздуха постепенно растворяется и в NH₄OH. Посинение растворов солей меди от добавления аммиака было известно уже Лнбавию.

129) Комплексы Cu²⁺ образуются и со многими другими (преимущественно S- или N-содержащими) молекулами. Например, константа нестойкости иона [Cu(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂]⁺ равна 3•10⁻²¹, т. е. комплекс этот еще устойчивее аммиачного.

130) Для теплот образования галидов CuГ₂ из простых веществ даются значения 128 (F), 41 (Cl), 32 (Br) и 2 (I) ккал/моль. В кристаллах белой CuF₂ (т. пл. 770°C) атомы меди имеют шестерную, но неравноценную координацию (4F на расстояниях 1.93 Å и 2F на расстояниях 2.27 Å). Безводная CuCl₂ (т. пл. 436 °С) окрашена в желтый, а CuBr₂ —в черный цвет. Последняя соль легко диссоциирует по схеме 2 CuBr₂ == 2CuBr + Br₂ (давление диссоциации в 1 атм достигается уже при 290°C). Йодная медь (CuI₂) не получена, Взаимодействие Cu^{II} и I⁻ сопровождается образованием йодистой меди (CuI) с одновременным выделением свободного йода по схеме 2Cu^{II} + 4I⁻ = 2CuI + I₂. Реакция эта иногда используется для количественного определения меди.

131) Растворимость галидов CuГ₂ в воде составляет приблизительно 45 (F), 75 (Cl) и 120 (Br) г/л. Для констант диссоциации ионов CuГ⁺ даются значения 0,14 (F, μ = 1), 0,2 (Cl, μ=2) и 0,3 (Br, μ=2). Из растворов

выделяются кристаллогидраты— синий $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, зеленый (в присутствии сорбированной воды голубой) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и коричневато-зеленый $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или $4\text{H}_2\text{O}$). В кристаллах $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ атом меди координирован по углам квадрата четырьмя атомами хлора [$d(\text{CuCl}) = 2,26 \text{ \AA}$] и двумя молекулами воды [$d(\text{CuO}) = 2,01 \text{ \AA}$], так что в общем образуется бесконечная цепь с октаэдрической координацией меди (рис. XIII-50). Обе молекулы воды отщепляются при 132°C .

132) При растворении CuCl_2 в очень небольшом количестве воды получается темно-коричневый раствор, разбавление которого сопровождается изменением цвета сначала на зеленый и, наконец, на голубой. Хлорная медь растворима не только в воде, но и в ряде органических растворителей, как то видно из приводимых данных (ммлнмолей CuCl_2 на моль растворителя при обычных условиях):

H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
103	135	185	190	98	12	0,5

133) С соответствующими галоидоводородными кислотами и их щелочными солями галогениды Cu^{2+} образуют комплексные соединения, чаще всего типов $\text{M}[\text{Cu}\Gamma_3]$ и $\text{M}_2[\text{Cu}\Gamma_4]$. Многие из них в твердом состоянии содержат также кристаллизационную воду. Окраска их различна, например:

KCuF_3	KCuCl_3	KCuBr_3	$\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CsCuCl_4	CsCuBr_4	$\text{CsCuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
бесцветный	красный	черный	красный	желтый	черный	сине-зеленый

Обращает на себя внимание очень малая растворимость в воде бледно-синего комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{CuF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

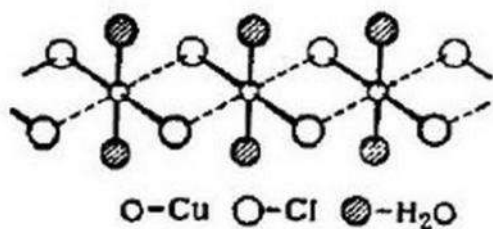


Рис. XIII-50. Схема координации в кристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

134) Кристаллы KCuCl_3 состоят из ионов K^+ и димерных анионов $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, сочетающихся друг с другом таким образом, что координация меди дополняется до октаэдра. В желтых кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ анионы CuCl_4^{2-} имеют структуру несколько искаженного квадрата [$2d(\text{CuCl})$ по 2,30 и 2 по 2,33 $\text{\AA}$], дополняемую до октаэдра двумя более удаленными атомами хлора соседних

анионов [$d(\text{CuCl}) = 2,79 \text{ \AA}$]. Интересно, что в имеющей подобную же структуру K_2CuF_4 расстояние до двух «чужих» фторов [$d(\text{CuF}) = 1,95 \text{ \AA}$] меньше, чем до четырех собственных [$d(\text{CuF}) = 2,08 \text{ \AA}$].

135) При взаимодействии галидов $\text{Cu}\Gamma_2$ с NO в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и некоторых других и сводных средах образуются комплексы $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot \text{NO}$. Индивидуально были выделены черные $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NO}$ и $\text{CuBr}_2 \cdot \text{NO}$. В спиртовых растворах они диссоциируют по схеме: $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot \text{NO} = \text{NO}^+ + \text{Cu}\Gamma_2^-$. Интересен ход констант диссоциации $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NO}$ по ряду спиртов:

CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	н-C ₃ H ₇ OH	н-C ₄ H ₉ OH	н-C ₅ H ₁₁ OH	трет-C ₄ H ₉ OH
2•10 ⁻²	4•10 ⁻³	1•10 ⁻⁵	1•10 ⁻⁵	4•10 ⁻⁴	1•10 ⁻²

Подобным же образом изменяются константы диссоциации CuBr₂•NO. В ацетонной среде был получен и малоустойчивый CuI₂•NO (а также аналогичные производные цианида и роданида меди).

136) Подобно иодиду неустойчивый желтый цианид [Cu(CN)₂] и черный роданид [Cu(SCN)₂] двухвалентной меди. Обе соли осаждаются при взаимодействии ионов CN' или SCN' с ионами Cu". Уже при обычной температуре они постепенно (медленнее, чем CuI₂) разлагаются с образованием соответствующих производных одновалентной меди. Протекающим при нагревании быстро и нацело распадом Cu(CN)₂ по схеме 2Cu(CN)₂ = 2CuCN + (CN)₂ пользуются иногда для получения циана (практически это осуществляется постепенным добавлением концентрированного раствора KCN к кипящему раствору CuSO₄).

В противоположность самой циановой меди некоторые ее комплексные производные устойчивы. Так, при действии на соли Cu²⁺ избытка KCN образуется соль состава K₂[Cu(CN)₄], которая может быть выделена в виде бесцветных легкорастворимых в воде кристаллов. При большом избытке ионов CN' образуются, по-видимому, комплексные цианиды с более высоким координационным числом меди, имеющие фиолетовую окраску. Интересным производным одновременно одно- и двухвалентной меди является [Cu(NH₃)₂]₂[Cu(CN)₄]. Вещество это представляет собой зеленые кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе и почти нерастворимые в воде. Комплекс состава Cu₂[Cu(CN)₄]•5H₂O образуется при распаде Cu(CN)₂ в обычных условиях. Для константы диссоциации иона CuSCN' дается значение 2 • 10⁻². Комплексы родановой меди не получены, но в ацетонном растворе они, по-видимому, образуются.

138) Малорастворимый в воде (0.08 г/л) коричневый азид Cu(N₃)₂ может быть получен обменным разложением Cu(NO₃)₂ с NaN₃. Он очень взрывчат (и детонирует в 6 раз сильнее азид свинца). Желтый ион CuN₃' малоустойчив. При избытке растворимого азид могут образовываться комплексные ионы Cu(N₃)₃', Cu(N₃)₄" и даже Cu(N₃)₅"" легко разлагаемые водой с осаждением Cu(N₃)₂.

139) Нитрат двухвалентной меди интересен прежде всего своей летучестью. Металлическая медь реагирует со смесью N₂O₄ и этилацетата, образуя кристаллический комплекс состава Cu(NO₃)₂•N₂O₄, который легко отщепляет N₂O₄ (давление диссоциации равно 1 атм уже при 85°C). Остающийся нитрат меди под сильно уменьшенным давлением при 150—200 °C возгоняется и конденсируется на холодной поверхности в виде сине-зеленых кристаллов (т. пл. 226 °C). Давление пара Cu(NO₃)₂ равно 1 мм рт. ст. при 160°C, а теплота сублимации составляет 16 ккал/моль. В парах Cu(NO₃)₂ мономерен, причем молекула имеет плоскую

структуру с атомом меди, координированным четырьмя атомами кислорода, по два от каждой нитратной группы [$d(\text{CuO}) = 2,00 \text{ \AA}$, $\angle \text{OCuO} = 70^\circ$, $d(\text{CuN}) = 120^\circ$, $d(\text{CuN}) = 2,30 \text{ \AA}$].

140) Растворимость $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в воде весьма велика (рис. XIII-33). Из раствора ниже 26°C выделяется синий гексагидрат, выше этой температуры — тоже синий тригидрат (т. пл. 115°C). Растворением последнего в горячей концентрированной HNO_3 и последующим охлаждением жидкости может быть получена почти бесцветная безводная соль. Она хорошо растворима в ряде полярных органических жидкостей, а при нагревании разлагается на CuO , NO_2 и O_2 (чем иногда пользуются для получения CuO).

141) Близкий по свойствам к нитрату безводный перхлорат меди может быть получен взаимодействием CuO и NOClO_4 при 200°C в вакууме. Он представляет собой желтовато-зеленые кристаллы, термически устойчивые до 130°C , летучие в вакууме и хорошо растворимые не только в воде, но и в ряде полярных органических жидкостей. Из водных растворов выделяется голубой кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известен и почти нерастворимый в воде периодат меди состава Cu_2HIO_6 .

142) Из солей кислот HGO_3 хлорат и бромат двухвалентной меди выделяются в виде гексагидратов, очень хорошо растворимых в воде, а иодат малорастворим ($1,3 \text{ г/л}$). Выделяется он в виде моногидрата, который теряет свою кристаллизационную воду около 240°C . Безводная соль распадается на CuO , I_2 и O_2 лишь около 290°C , тогда как хлорат медленно разлагается уже при обычных температурах и быстро при 100°C .

143) Простой нитрит двухвалентной меди не получен, но некоторые его комплексные производные известны. Наиболее интересен из них черно-зеленый $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$ (т. пл. 163°C), для которого установлено наличие связей Cu—N при координационном числе меди, равном пяти. В комплексе $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$ длина такой связи Cu—N составляет $2,03 \text{ \AA}$.

144) При взаимодействии Cu^{2+} и CO_3^{2-} осаждаются труднорастворимые основные карбонаты, встречающиеся в природе в виде очень красивых минералов — зеленого малахита $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ и синего азурита $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

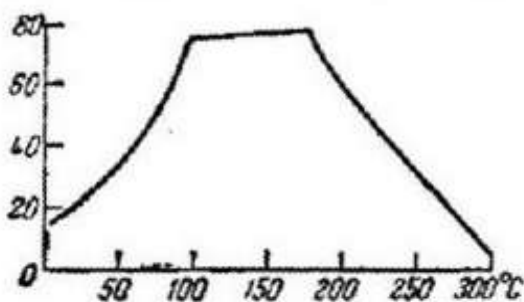


Рис. XIII-51. Растворимость CuSO_4 ($\text{г/100 г H}_2\text{O}$).

Обработкой основных карбонатов двуокисью углерода под давлением 450 ат при 180°C был получен нормальный карбонат меди — CuCO_3 . Известны также некоторые комплексные карбонаты, например голубой $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Благодаря их образованию осадок основных карбонатов Cu^{2+} растворяется в большом избытке углекислой щелочи.

145) Сульфат двухвалентной меди служит обычным исходным продуктом для получения остальных ее соединений. Кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос)

непосредственно применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства, изготовления минеральных красок, в медицине и т. д. Сообщалось также, что добавка его в корм свиней способствует увеличению привеса. Технически медный купорос получают обработкой отходов металлической меди серной кислотой при доступе воздуха.

В сухом воздухе медный купорос частично выветривается и переходит в кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нагревание которого ведет к дальнейшему отщеплению воды, причем сначала образуется $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затем (выше 258°C) безводная сернокислая медь. Ее термическое разложение становится заметным выше 650°C . Она бесцветна, но на воздухе притягивает влагу и синеет вследствие образования кристаллогидратов.

Растворимость CuSO_4 в воде по мере повышения температуры проходит через плоский максимум (рис. XIII-51). В растворе эта соль умеренно диссоциирована ($K = 5 \cdot 10^{-3}$) и заметно гидролизована (в 0,1 M растворе при 15°C степень гидролиза равна 0,05% и $\text{pH} = 4,2$). С сульфатами щелочных металлов и аммония CuSO_4 образует комплексные соли, большей частью отвечающие составу $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

146) Синезеленый ацетат двухвалентной меди — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — в твердом состоянии димерен. Как видно из рис. XIП-52, каждый атом меди координирован четырьмя атомами кислорода двух ацетатных групп [$d(\text{CuO}) = 1,97 \text{ \AA}$], одной молекулой воды [$d(\text{CuO}) = 2,20 \text{ \AA}$] и другим атомом меди [$d(\text{CuCu}) = 2,65 \text{ \AA}$]. Нагреванием кристаллогидрата при 100°C в вакууме может быть получен зеленый безводный ацетат. Соль эта растворима не только в воде (25 г/л при обычных условиях), но и в ряде органических жидкостей. Электролитическая диссоциация $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ характеризуется значениями $K_1 = 0,12$ и $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$. Комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ малоустойчивы.

147) Бледно-голубой оксалат меди образует почти нерастворимый в воде моногидрат $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании в атмосфере азота он разлагается до металла. Известны и многочисленные комплексные оксалаты меди, главным образом типа $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

148) Черный сульфид двухвалентной меди (CuS) тотчас образуется при взаимодействии ионов Cu^{2+} и S^{2-} в слабокислой среде. Для его произведения растворимости дается значение $\text{PR} = 8 \cdot 10^{-36}$. В воде и разбавленных кислотах сульфид этот практически нерастворим. Он слегка растворяется в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и заметно растворим в растворах полисульфидов щелочных металлов и многосернистом аммонии. Во влажном состоянии CuS

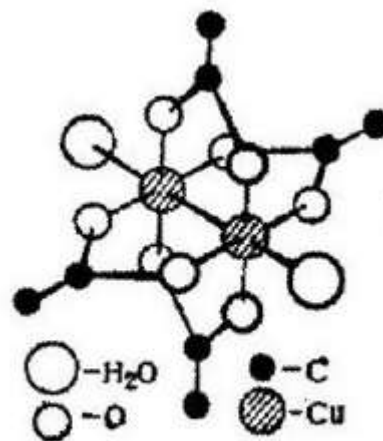


Рис. XIП-52. Димерная структура ацетата меди.

постепенно окисляется на воздухе с образованием медного купороса.

Полученный сухим путем (теплота образования из элементов 12 ккал/моль) сульфид меди довольно хорошо проводит электрический ток (и ниже 1,66°K становится сверхпроводником). Рентгеноструктурное исследование его кристаллов выявило их совершенно особую и сложную структуру: одна треть атомов меди находится в центрах треугольников из атомов серы [$d(\text{CuS}) = 2,19 \text{ \AA}$], а две трети — в центрах тетраэдров [$d(\text{CuS}) = 2,32 \text{ \AA}$]; кроме того, две трети атомов серы представлены группировками S_2 , подобными имеющимся в пирите. В связи с этим строение кристалла CuS можно было бы уточнение выразить формулой $\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{S}_2)_2\text{S}_2$. Около 400°С наступает заметное разложение сульфида по схеме $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ (давление диссоциации при 450 °С равно 80 мм рт. ст.). Известны также полисульфидные производные меди Cu_2S_n (где $n = 3\div 6$) и ее селенид CuSe (теплота образования из элементов 10 ккал/моль). Взаимодействием CuSO_4 с насыщенным серой раствором полисульфида могут быть получены довольно устойчивые красные кристаллы тиосолей типа MCuS_4 (где M — NH_4 , K , Rb , Cs). Наименее растворима из них соль цезия.

150) В отличие от меди для серебра двухвалентное состояние малохарактерно. Черный окисел состава AgO образуется под действием на серебро озона ($\text{Ag} + \text{O}_3 = \text{AgO} + \text{O}_2$), но может быть удобнее получен по реакции $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{KOH} = 2\text{AgO} \downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Теплота образования AgO из элементов оценивается в 3 ккал/моль. Структурное исследование его кристалла показало, что половина атомов серебра связана с двумя атомами кислорода в линейные группы [$d(\text{AgO}) = 2,18 \text{ \AA}$], а другая половина располагается в несколько искаженных квадратах из четырех атомов кислорода [$d(\text{AgO}) = 2,01$ и $2,05 \text{ \AA}$]. Вероятной представляется по этому формулировка данного окисла не как $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ или $\text{OAg} - \text{AgO}$, а как $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$. Косвенно это подтверждается протеканием следующей реакции: $2\text{Ag}_2\text{O}_2 + 6\text{KOH} + 4\text{KIO}_4 = 2\text{K}_5\text{H}_2[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

151) Приблизительно до 100 °С Ag_2O_2 устойчив и в индивидуальном состоянии, и при кипячении с водой (в которой практически нерастворим). В разбавленной H_2SO_4 он растворяется с выделением кислорода, а в крепких кислотах дает коричневые (HNO_3), зеленовато- черные (H_2SO_4) или розовые (60%-ная HClO_4) растворы, содержащие, по-видимому, соответствующие соли двухвалентного серебра. Растворы эти характеризуются очень сильно выраженными окислительными свойствами и неустойчивы — медленно разлагаются с выделением кислорода и образованием солей Ag^{I} . Напротив, действием озона в кислой среде соли Ag^{I} могут быть окислены до солей Ag^{II} . Предполагается, что процесс протекает в две стадии по схемам $\text{Ag}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{AgO}^+ + \text{O}_2$ (медленная реакция) и $\text{AgO}^+ + \text{Ag}^+ + 2\text{H}^+ = 2\text{Ag}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (быстрая реакция). Для окислительного потенциала по схеме $\text{Ag}^{\text{II}} + \text{e} = \text{Ag}^{\text{I}}$ даются значения +1,92 в (в кислой среде) или +0,60 в (в щелочной среде).

152) Стабилизация солей Ag^{II} достигается комплексообразованием с

некоторыми азотсодержащими органическими соединениями (пиридином, дипиридилем и др.). Типичным примером может служить производное пиридина — $[\text{Ag}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4](\text{NO}_3)_2$. Соединение это (в котором атом Ag занимает центр квадрата из атомов N) представляет собой оранжево-красное кристаллическое вещество, устойчивое само по себе и в растворе, но характеризующееся сильно выраженными окислительными свойствами (двухвалентный марганец окисляется им до семивалентного). Примером комплекса Ag^{II} с координационным числом 6 может служить дипиридинльное производное — $[\text{AgDipy}_3](\text{ClO}_4)_2$.

153) Из простых солей двухвалентного серебра хорошо изучено только AgF_2 . Фторное серебро представляет собой коричнево- черное (в чистом состоянии бесцветное) вещество, плавящееся около 690°C , которое может быть получено действием фтора на мелкораздробленное Ag (или AgCl). Теплота его образования из элементов равна 83 ккал/моль . Водой AgF_2 тотчас разлагается с образованием AgF , HF и кислорода (со значительным содержанием озона). Помимо окислительных оно обладает и сильными фторирующими свойствами (например, способно переводить CCl_4 в CF_4).

Известны производящиеся от AgF_2 коричневые комплексы MAgF_3 (где M — Cs, Rb, K). Получены комплексы и ряда двухвалентных металлов (Ca, Sr, Ba, Cd, Hg) общего типа $\text{M}^{\text{II}}\text{AgF}_4$. Для плоского иона $[\text{AgF}_4]^{2-}$ дается $d(\text{AgF}) = 2,05 \text{ \AA}$.

154) Описаны также имеющие коричневые оттенки $\text{Ag}(\text{VO}_3)_2$, AgCO_3 , AgSiO_3 , AgCrO_4 . Сплавлением Ag_2O_2 с безводной H_3PO_4 был получен бесцветный, хорошо растворимый в воде $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$. Для всех этих веществ известен пока только химический состав, поэтому действительное валентное состояние в них серебра неясно.

Напротив, имеющие голубые оттенки соли типа $\text{Ag}[\text{ЭF}_6]$ (где Э — Sn, Pb, Zr), судя по магнитным данным, действительно являются производными двухвалентного серебра. При хранении на воздухе они разлагаются.

155) Значительное место в химии двухвалентного серебра занимают соединения общего типа $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{X}$, где X — NO_3 , ClO_4 , F, HSO_4 . Наиболее давно известно первое из этих веществ, часто описываемое суммарной формулой $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$. Оно образуется на платиновом аноде в процессе электролиза раствора AgNO_3 (тогда как на катоде осаждается металлическое серебро). При низких плотностях тока $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ выделяется в виде почти правильных черных октаэдров с металлическим блеском. Соединение это может быть получено также взаимодействием AgO с разбавленной HNO_3 . По данным рентгеноструктурного исследования, его следует формулировать как $\text{Ag}^{\text{I}}(\text{Ag}_2^{\text{II}}\text{Ag}_4^{\text{III}}\text{O}_8) \text{NO}_3$. При обработке горячей водой оно разлагается по схеме $\text{Ag}_7\text{NO}_{11} = \text{AgNO}_3 + 6\text{AgO} + \text{O}_2$.

156) Сильные окислительные свойства AgO были использованы для конструирования аккумуляторов типа AgO|KOH|Zn, работающих по схеме $\text{AgO} + \text{Zn} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag} + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. Электролитом служит очень небольшое количество крепкого раствора KOH (с плотностью 1.40 г/см^3). Такой аккумулятор отличается плотной сборкой и может быть использован при температурах от -50 до $4-80^\circ\text{C}$. Его рабочее напряжение составляет около 1.5 в и весьма постоянно во времени. При равной емкости он в 3 раза меньше и в 5 раз легче свинцового.

157) По литературным данным, при нагревании порошка золота до 140°C в токе сухого хлора образуется темно-красное соединение, отвечающее эмпирической формуле AuCl_2 . Описано также несколько других производных Au (темно-зеленый AuO, красный AuSO_4 и т. д.), формально отвечающих двухвалентному золоту. В действительности все

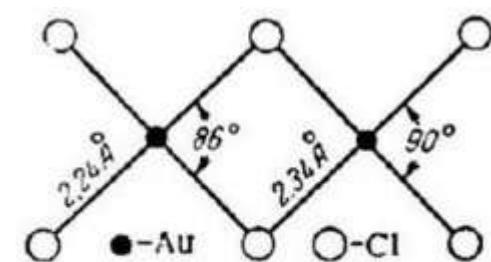


Рис. XIII-53. Строение молекулы Au_2Cl_6 .

они являются, по-видимому, комплексными соединениями, содержащими в своем составе одновременно одно- и трехвалентное золото: $\text{Au}^{\text{I}}[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$, $\text{Au}^{\text{I}}[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_2]$ и т. д. С другой стороны, отмечалась неудача попыток получения AuCl_2 и было показано, что в системе $\text{AuCl}-\text{AuCl}_2$ этому составу отвечает не химическое соединение, а эвтектика (около 250°C). Таким образом, вопрос о реальности существования рассматриваемых

производных пока неясен.

158) Для теплоты образования Au_2O_3 из элементов дается значение 1 ккал/моль. Произведение растворимости $\text{Au}(\text{OH})_3$ оценивается в $1 \cdot 10^{-48}$. Для констант кислотной диссоциации этой гидроокиси косвенным путем (по растворимости в щелочах) были найдены следующие значения: $K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{-15}$. При выдерживании над фосфорным ангидридом $\text{Au}(\text{OH})_3$ переходит в $\text{AuO}(\text{OH})$.

159) Аураты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, щелочноземельных (а также Mg^{3+} и Ti^+) — умеренно, а большинства остальных — очень мало. При подкислении растворов $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ осаждение $\text{Au}(\text{OH})_3$ начинается около $\text{pH}=7$. Производящиеся от HAuO_2 аураты могут быть получены сухим путем, например сплавлением золота с селитрой: $\text{Au} + \text{NaNO}_3 = \text{NaAuO}_2 + \text{NO}$. Производные Au^{III} и многих анионов (NO_3^- , SO_4^{2-} и др.) известны только в виде комплексных соединений. Растворы последних обычно содержат очень мало ионов Au^{III} .

160) Теплоты образования AuCl_3 и AuBr_3 из элементов равны соответственно 28 и 13 ккал/моль. В действительности молекулы AuCl_3 (а также темно-коричневого AuBr_3 и темно-зеленого AuI_3) димерны, т. е. отвечают формуле Au_2Cl_6 . По строению они подобны молекулам Al_2Cl_6 (рис. X1-21), но все их атомы расположены в одной плоскости. Структурные параметры молекулы Au_2Cl_6 показаны на рис. XIII-53. Растворимость этой

соли в воде очень велика (680 г/л при обычных условиях).

Для всех трех галидов характерен легко идущий при нагревании распад по схеме: $\text{AuI}_3 = \text{AuI} + \text{I}_2$. В случае AuCl_3 он начинается около 150°C , в случае AuBr_3 — около 100°C . а почти нерастворимое в воде йодное золото неустойчиво уже при обычной температуре. Под избыточным давлением хлора AuCl_3 плавится при 288°C .

161) С соответствующими галоидоводородными кислотами и их солями галогениды Au^{3+} легко образуют комплексные соединения. Примером могут служить галоаураты калия: желтый $\text{K}[\text{AuCl}_4]$, красный $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ и черный $\text{K}[\text{AuI}_4]$. Ионы $[\text{AuI}_4]^-$ плоские, причем $d(\text{AuI}) = 2,28 \text{ \AA}$. Для силовых констант связей AuI в них даются значения 2,35 (Cl), 1,96 (Br) и 0,7 (I). Константа нестойкости иона $[\text{AuCl}_4]^-$ равна $5 \cdot 10^{-22}$. Существует предположение, что хлораурат серебра (AgAuCl_4) часто фигурировал в качестве «философского камня» алхимиков.

162) Координационное число Au^{III} в галоидных комплексах может повышаться и до шести. Так, было показано, что содержащие $[\text{AuBr}_4]^-$ красно-коричневые растворы в нитробензоле или нитрометане при наличии избытка Br^- желтеют вследствие образования ионов $[\text{AuBr}_6]^{3-}$. Известен также комплекс состава $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$, структура которого складывается из катионов Cs^+ и анионов $[\text{AgAuCl}_6]^{2-}$, в которых октаэдры AuCl_6 связаны друг с другом атомами серебра по схеме $\dots\text{Cl}(\text{AuCl}_4)\text{ClAgCl}(\text{AuCl}_4)\text{ClAg}\dots$.

163) С фтором золото взаимодействует лишь около 400°C , причем выделить продукт реакции в чистом виде не удастся. Нагреванием порошка золота с BrF_3 и последующей отгонкой избытка последнего в вакууме может быть получен оранжевый фторид трехвалентного золота. Для теплоты его образования из элементов дается значение 83 ккал/моль . По кристаллической структуре он представляет собой цепочечный полимер, образованный квадратами из атомов фтора. Внутри каждого такого квадрата находится атом золота, ближе связанный с двумя атомами фтора [$d(\text{AuF}) = 1,91 \text{ \AA}$], чем с двумя другими ($d(\text{AuF}) = 2,04 \text{ \AA}$), которые являются мостиковыми.

164) Водой AuF_3 полностью гидролизуется, а AuBr_3 дает двойное соединение состава AuBrF_6 (с вероятной структурой $[\text{BrF}_2][\text{AuF}_4]$). При обменном разложении последнего с AgBrF_4 в трифторбромном растворе выделяется труднорастворимый фтораурат серебра — $\text{Ag}[\text{AuF}_4]$. Аналогичным путем были получены также более растворимые в BrF_3 производные натрия и калия. Водой эти светло-желтые фтораураты легко разлагаются. Ион $[\text{AuF}_4]^-$ имеет структуру квадрата.

165) При действии KCN раствор AuCl_3 обесцвечивается вследствие образования комплексных ионов $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ (в щелочных средах также ионов $[\text{Au}(\text{CN})_5]^{2-}$ и $[\text{Au}(\text{CN})_6]^{3-}$). Упаривание раствора сопровождается выделением

кристаллогидрата $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$. Нагревание его до $200^\circ C$ ведет к обезвоживанию, а при дальнейшем нагревании происходит отщепление циана с образованием $K[Au(CN)_2]$. При действии на последний комплекс галоидов образуются смешанные галоидоцианнстые комплексы типа $K[Au(CN)_2\Gamma_2]$.

166) Рентгеноструктурное исследование приведенного выше кристаллогидрата показало, что анион имеет обычную для производных Au^{III} форму квадрата [$d(Au-C) = 1,97 \text{ \AA}$], но углы при атомах углерода равны не 180° (как обычно для цианидов), а 140° . Если эти результаты правильны, то такое отклонение координаты $Au=CN$ от линейности очень интересно. Для силовых констант связей даются значения $k(Au-C) = 3,0$ и $k(CN) = 17,4$, а для константы нестойкости нона $[Au(CN)_4]^-$ — значение $1 \cdot 10^{-56}$.

167) Свободная золотосинеродистая кислота может быть получена в виде бесцветного кристаллогидрата $H[Au(CN)_4] \cdot 3H_2O$ действием HCN на раствор хлорного золота. Реакция эта интересна как хороший пример полного обращения за счет комплексообразования обычно наблюдаемого направления процессов: очень слабая синильная кислота выделяет в данном случае очень сильную соляную из ее соли. Подобно $H[Au(CN)_4]$, золотосинеродистая кислота хорошо растворима в воде, спирте и эфире. При ее прокаливании остается чистое золото.

168) Роданид трехвалентного золота выпадает в виде красноватого осадка при действии избытка $AuCl_3$ на раствор $KNSC$. Для производящейся от него красной комплексной кислоты — $H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$ — известен ряд солей, примером которых может служить оранжево-красный $K[Au(SCN)_4]$. Константа нестойкости иона $[Au(SCN)_4]^-$ $1 \cdot 10^{-42}$.

169) Нитрат и сульфат трехвалентного золота могут существовать только в концентрированных растворах соответствующих кислот. При разбавлении водой происходит гидролиз с осаждением $Au(OH)_3$. Золото в подобных растворах находится, по-видимому, в составе комплексного аниона. Это отчасти доказывается тем, что при медленном упаривании раствора $Au(OH)_3$ в концентрированной HNO_3 выделяется желтый кристаллогидрат комплексной кислоты $H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$. В присутствии соответствующих солей щелочных металлов могут быть получены также комплексные нитрато- и сульфато-аураты, например желтые соли калия — $K[Au(NO_3)_4]$ и $K[Au(SO_4)_2]$. При большом избытке KNO_3 выделяется светло-желтая соль состава $KH[Au(NO_3)_6]$. В квадратном ионе $[Au(NO_3)_4]^-$ нитрат-анион монодентатен с $d(Au-O) = 1,99 \text{ \AA}$.

170) В противоположность сульфату селенат трехвалентного золота выделен. Его мелкие желтые кристаллы могут быть получены из раствора Au в нагретой выше $200^\circ C$ безводной селеновой кислоте. Реакция образования этого соединения идет по уравнению; $2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$.

171) Действием K_2SO_3 (в присутствии KOH) из $HAuCl_4$ может быть получен бесцветный сульфитный комплекс трехвалентного золота —

$K_3[Au(SO_3)_4] \cdot 5H_2O$. Интересны известные для ряда катионов кислые соли комплексной кислоты $H_7[Au(IO_6)_2]$. Как правило, они малорастворимы в воде. Важнейшим исключением является $Na_6H[Au(IO_6)_2] \cdot 16H_2O$.

172) Действие H_2S на соединения трехвалентного золота в водной среде ведет на холоду к образованию коричнево-черного осадка Au_2S_2 : (по схеме $8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + H_2SO_4 + 24HCl$), а при нагревании — к восстановлению Au^{III} до металла. Однако сульфид трехвалентного золота (Au_2S_3) может быть получен обработкой сероводородом раствора $AuCl_3$ в безводном эфире. Он представляет собой черный порошок, при нагревании выше $200^\circ C$ распадающийся на элементы.

173) Взаимодействие Au_2S_3 с раствором Na_2S сопровождается образованием растворимого тиаурата: $Au_2S_3 + Na_2S = 2NaAuS_2$. Последний был выделен в виде бесцветного кристаллогидрата $NaAuS_2 \cdot 4H_2O$. Водой этот тиаурат гидролизуется: $2NaAuS_2 + H_2O = 2NaAuS_2 + S$. По-видимому, он имеет также тенденцию к распаду по схеме: $NaAuS_2 = NaAuS + S$. Был описан и желтый малорастворимый в воде полисульфид состава NH_4AuS_3 .

174) При действии аммиака на соединения трехвалентного золота образуются грязно-желтые осадки переменного состава, в сухом состоянии крайне взрывчатые («гремучее» золото). В присутствии избытка NH_4Cl выпадает невзрывчатое амидное соединение — $(NH_2)_2AuCl$. Наконец, в присутствии избытка NH_4NO_3 образуется бесцветный комплексный катион $[Au(NH_3)_4]^{+++}$, для которого кроме азотнокислой известен и ряд других солей.

175) Производные трехвалентных серебра и меди изучены сравнительно мало. Для перехода $Au^{III} + e = Au^{II}$ в щелочной среде дается значение потенциала $+0,74$ в. Промежуточное образование Ag^{++} — по схеме $S_2O_3^{2-} + Ag^+ = 2SO_4^{2-} + Ag^{++}$ является вероятной причиной каталитической активности Ag^+ при окислениях различных веществ персульфатами.

176) Окисел Ag_2O_3 в индивидуальном состоянии не выделен. Близкие к этому составу осадки образуются, в частности, при пропускании озона сквозь кислый раствор $AgNO_3$. Наиболее чистый Ag_2O_3 (все же содержащий примесь F^-) был получен анодным окислением серебра при электролизе крепкого раствора AgF . Этот препарат представлял собой серовато-стальные кристаллы, медленно отщеплявшие часть кислорода уже при обычных температурах. При взбалтывании его с большим количеством воды извлекались Ag^+ и F^- , а дебаеграмма остатка содержала линии Ag_2O_3 и AgO .

177) Фторид трехвалентного серебра при непосредственном взаимодействии элементов не образуется, но фторированием смеси $MCl + AgCl$ при высоких температурах были получены желтые, очень чувствительные к влаге комплексные соли типа $MAgF_4$ (где M — K , Cs). Их взаимодействие с жидкой HF идет по уравнению $MAgF_4 + HF = M^+ + HF_2^- + AgF_3$ и сопровождается осаждением очень неустойчивого аргентотрифторида в виде красно-коричневого порошка. Известен также желтый $BaAgF_5$ (который при нагревании выше $200^\circ C$ в вакууме теряет часть фтора с образованием черного $BaAgF_4$, устойчивого до $450^\circ C$). Сообщалось и о получении

$\text{Cs}_2\text{K}[\text{AgF}_6]$ (прямым фторированием смеси $2\text{CsCl} + \text{KCl} + \text{AgNO}_3$). Довольно характерны для Ag^{III} кислые соли его комплексов с ортоиодной и ортотеллуровой кислотами, например коричневая $\text{K}_4\text{H}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и бледно-желтая $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_5)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

178) Окисел трехвалентной меди (Cu_2O_3) и отвечающая ему гидроокись не получены. Производящиеся от последней купраты типа $\text{M}^{\text{I}}\text{CuO}_2$ или $\text{M}^{\text{II}}(\text{CuO}_2)_2$ известны для щелочных ($\text{Na}—\text{Cs}$) и щелочноземельных металлов. Общим способом их образования является обработка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в сильно щелочной среде избытком гипохлорита или гипобромита. Реакция идет, например, по уравнению: $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NaOCl} = \text{Ba}(\text{CuO}_2)_2 \downarrow + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Осадки купратов содержат кристаллизационную воду и имеют различные оттенки красного цвета. Наиболее устойчива из них соль бария, тогда как NaCuO_2 разлагается на 10% за 8 дней уже при обычных температурах. Полученные сухим путем (нагреванием до $400—600^\circ\text{C}$ смеси $\text{CuO} + \text{M}_2\text{O}_2$ в атмосфере кислорода) безводные купраты щелочных металлов имеют серо-черную или серо-синюю окраску.

179) Фторид трехвалентной меди неизвестен, но нагреванием смеси KCl с CuCl_2 в атмосфере фтора был получен бледно-зеленый комплекс $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$. Водой он разлагается. Добавлением к раствору CuCl_2 щелочного раствора NaOCl , а затем подкисленного раствора $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ или $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ были получены малорастворимые в воде $\text{Na}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_7[\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Атом меди иона $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ находится в центре квадрата из атомов кислорода [$d(\text{CuO}) = 1.93 \text{ \AA}$], образованного ребрами двух октаэдров $[\text{IO}_6]^{3-}$. Известен и ряд кислых солей аналогичных типов. Как правило, они имеют различные оттенки коричневого цвета.

180) Интересно, что как бы промежуточным между Ag^+ и ионами щелочных металлов (главным образом K^+ и Rb^+) является ион одновалентного таллия. Действительно, по ряду свойств Tl^+ близко примыкает к Ag^+ , а по ряду других — к нонам щелочных металлов. Так, подобно гидроокисям последних TlOH хорошо растворим в воде и является сильным основанием. Его карбонат (Tl_2CO_3) также довольно хорошо растворим и по свойствам похож на соду. Тенденция к комплексообразованию с аммиаком в водном растворе у нона Tl^+ отсутствует. Многие его соли (Tl_2SO_4 , TlClO_4 и т. д.) кристаллизуются изоморфно с соответствующими солями K^+ и Rb^+ . Ряд других солей Tl^+ , напротив, похож на соответствующий ряд солей Ag^+ . Очень велико, например, сходство между галогенидами обоих элементов, их сульфидами и т. д.