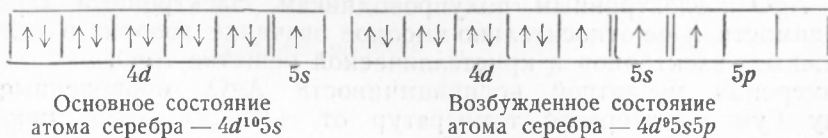


А. Б. НЕЙДИНГ и член-корреспондент АН СССР И. А. КАЗАРНОВСКИЙ

О ПРИРОДЕ ВЫСШЕГО ОКИСЛА СЕРЕБРА

В настоящее время установлено существование двух окислов серебра: Ag_2O и AgO . Наиболее изученный окисел Ag_2O обладает кристаллической структурой типа куприта (1). Связи в этом коричневом веществе, повидимому, существенно отклоняются от ионного типа (2). Что касается давно описанного высшего окисла серебра*, то, несмотря на ряд исследований, вопрос об его природе оставался неясным. Некоторые авторы рассматривали этот окисел как соединение двухвалентного серебра, подобное CuO (3, 4), а другие — как перекись Ag_2O_2 с одновалентным серебром, подобную Na_2O_2 (5, 6). AgO представляет собой мелкокристаллический порошок черно-серого цвета. Кристаллическую структуру этого окисла до сих пор установить не удалось.

Положение серебра в периодической системе Д. И. Менделеева не исключает возможности существования, наряду с одновалентным, также двух- и трехвалентного серебра. Высшим степеням валентности соответствует возбужденное состояние атома серебра, обусловленное переходом $d^{10}s \rightarrow d^9sp$.



Для различных валентных состояний серебра теория требует следующих магнитных свойств: независимо от характера связи — ионной или ковалентной — одновалентное серебро должно быть диамагнитно, а двухвалентное серебро — парамагнитно с одним неспаренным электроном. Трехвалентное серебро диамагнитно при наличии ковалентных связей и может быть парамагнитным при образовании иона Ag^{3+} , обладающего по правилу максимальной мультиплетности электронной структурой d^8 с двумя неспаренными электронами.

На опыте установлен диамагнетизм таких соединений одновалентного серебра, как Ag_2O (6), AgCl , AgBr и др. (7). В ряде комплексных соединений двухвалентного серебра (например, $\text{Ag}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2 \text{Dipy.}$; $\text{AgS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{Py.}$ и т. д.) был найден парамагнетизм, соответствующий одному неспаренному электрону (8, 9). Применение же магнитного критерия к AgO не дало до сих пор однозначного ответа на вопрос о валентности серебра в этом окисле (7, 9).

Нами было предпринято новое исследование магнитной восприимчивости и некоторых физико-химических свойств окисла AgO .

* См., например, (3-5).

Чистые препараты с содержанием от 99,4 до 99,8% AgO получались путем анодного окисления 10% раствора нитрата серебра с последующим разложением кипящей водой образующихся на аноде черных кристаллов нитратного комплекса Ag_7NO_{11} (5).

Были изучены некоторые химические свойства AgO. Как показало тщательное исследование, при действии на AgO разбавленных кислот (H_2SO_4 , $HClO_4$) перекись водорода не выделяется. С концентрированной азотной кислотой AgO образует, без выделения кислорода, темнокоричневый раствор (3). При разбавлении водой или нагревании коричневый раствор обесцвечивается и выделяет кислород. AgO является сильным окислителем: при комнатной температуре SO_2 окисляется в SO_3 , а аммиак (газообразный и в водном растворе) — в азот и нитраты и нитриты.

Измерения плотности AgO привели, в согласии с литературными данными (10), к значению $d_4^{25} = 7,485 \pm 0,004$, что дает молекулярный объем в $16,55 \text{ см}^3$.

Электропроводность AgO в виде цилиндриков из спрессованного под давлением до 12000 кг/см^2 порошка* была измерена компенсационным методом в интервале температур от $+20$ до -40° . Измерения на семи образцах привели к среднему значению удельной электропроводности $\sigma_{20} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \pm 15\%$ **.

Обнаружен положительный температурный

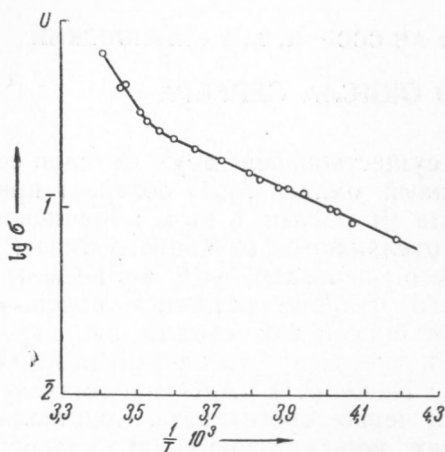


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности AgO для образца, спрессованного под давлением в $10\,000 \text{ кг/см}^2$

коэффициент проводимости (см. рис. 1), что указывает на принадлежность AgO к электронным полупроводникам. Электронный характер проводимости и ее относительно высокое значение говорят о наличии подвижных электронов в кристаллической решетке AgO.

Измерения магнитной восприимчивости AgO, проведенные по методу Гуи в интервале температур от $+95$ до -183° , показали диамагнетизм этого окисла. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Найденное при комнатной температуре значение $\chi_g = -0,155 \cdot 10^{-6}$ дает на моль $\chi_M = -19,1 \cdot 10^{-6}$.

Была определена, далее, магнитная восприимчивость нитратного комплекса Ag_7NO_{11} , которому приписывают формулу $2Ag_2O_3 \cdot 2AgO \cdot AgNO_3$ (3, 5), а также иона серебра в упомянутом коричневом растворе, получающемся при действии на AgO концентрированной азотной кислоты. Нитратный комплекс оказался парамагнитным; его молярная восприимчивость при 17° составляет $\chi_M = +780 \cdot 10^{-6}$ ***. Восприимчивость иона серебра в коричневом растворе — в пересчете на $Ag(NO_3)_2$ — определялась по разности величин диамагнетизма исходных продуктов и раствора и вычислялась по формуле:

$$\chi_g = \frac{100\chi_1 - (100 - p)\chi_2}{p},$$

* Цилиндрики обладали металлическим блеском.

** Ориентировочные измерения Леблана и Заксе (11), проведенные при 20° , дали значение $\sigma_{20} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

*** Рентгеновская структура этого вещества была исследована З. В. Звонковой и Г. С. Ждановым (12).

Магнитная восприимчивость AgO

№№ препара- тов	Содержание AgO в %	95°		14°		-78°		-183°	
		$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$
1	99,4	—	—	-0,153	-18,9	—	—	—	—
2	99,8	—	—	-0,158	-19,6	-0,121	-15,0	-0,022	-2,7
3	99,6	-0,198	-24,5	-0,155	-19,1	-0,101	-12,4	-0,028	-3,5

где χ_g — граммовая восприимчивость $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, χ_1 — восприимчивость одного грамма коричневого раствора, χ_2 — восприимчивость 1 г растворителя и p — процентное содержание $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ в коричневом растворе. Полученные результаты приведены в табл. 2.

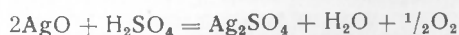
Таблица 2

№№ опытов	Содержание $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ в %	t°	$\chi_2 \cdot 10^6$	$\chi_1 \cdot 10^6$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$ *	Эффективный магнит- ный момент иона Ag^{++} $\mu_{\text{эфф}}$ б. м.
1	3,58	15,1	-0,496	-0,282	+5,48	+1350	1,76
2	2,75	13,2	-0,467	-0,300	+5,61	+1380	1,77
Среднее значение . . .					+5,55	+1365	1,76

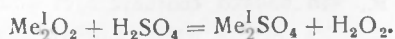
* Исправлено на диамагнетизм ионов NO_3^- с использованием значения $\chi_{\text{NO}_3^-} = -21 \cdot 10^{-6}$.

Найденное значение магнитного момента в 1,76 боровских магнетона является нормальным для иона двухвалентного серебра Ag^{++} с одним неспаренным электроном.

Полученные экспериментальные данные проливают новый свет на вопрос о природе окисла AgO. При действии кислот на AgO не образуется перекись водорода, а выделяется кислород; следовательно, согласно критерию Д. И. Менделеева (19), AgO не является истинной перекисью. Выделение кислорода при действии кислот происходит, по видимому, по реакции



в отличие от перекисей, реагирующих по уравнению



Таким образом, окислительная способность AgO , в противоположность перекисям, обусловлена изменением валентности металла в процессе реакции.

Сопоставление объемных отношений окислов серебра и окислов щелочных и щелочно-земельных металлов показывает характерное различие. При образовании перекисей из окисей увеличение молекулярного объема равно $4 \div 6 \text{ см}^3$. Так например, $MV_{\text{Na}_2\text{O}_2} - MV_{\text{Na}_2\text{O}} = 31,3^{(14)} - 25,9^{(15)} = 5,4 \text{ см}^3$. При переходе же от низшего окисла серебра к высшему соответствующее увеличение составляет всего лишь $2MV_{\text{AgO}} - MV_{\text{Ag}_2\text{O}} = 2 \cdot 16,55 - 32,1^{(10)} = 1,0 \text{ см}^3*$. В последнем случае объем мало меняется, так как увеличение валентности металла приводит к уменьшению межатомных расстояний в кристаллической решетке, что почти компенсирует увеличение объема, падающее на лишний атом кислорода.

Результаты магнитных измерений AgO приводят к кажущемуся противоречию, так как магнитный момент этого окисла равен нулю вместо нормального для двухвалентного серебра значения в 1,73 б. м. Однако обнаруженный парамагнетизм серебра в коричневом растворе показывает, что перемена окружения атомов серебра в AgO , т. е. переход от решетки к раствору, приводит к появлению нормального для двухвалентного серебра магнитного момента**. Следовательно, аномалия магнитных свойств AgO обусловлена специфическими особенностями кристаллической решетки этого окисла.

Отсутствие у AgO магнитного момента приводит к выводу о взаимном насыщении неспаренных электронов атомов серебра с образованием ковалентных или металлических связей. Вследствие этого, серебру в решетке AgO следует приписать трехвалентное состояние, которое соответствует наблюдаемому диамагнетизму. Из трех валентностей атома серебра две используются для связывания атома кислорода, а одна — для связи с другими атомами серебра.

С этим выводом находится в согласии обнаруженная электронная проводимость окисла AgO . Не противоречат ему и химические свойства AgO , а также результаты оценки энергий решетки.

Предложенная трактовка валентного состояния серебра в AgO находится в соответствии с положением этого элемента в подгруппе медь — серебро — золото периодической системы Д. И. Менделеева.

Лаборатория неорганической химии
Физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступило
10 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Niggli, Zs. Krist., 57, 253 (1922). ² J. Sherman, Chem. Rev., 11, 93 (1932). ³ G. Barbieri, Atti R. Accad. Lincei (Roma), 15, 1, 500 (1906); 16, 2, 72 (1907). ⁴ R. Luther u. F. Pokorny, Zs. anorg. Chem., 57, 290 (1908). ⁵ F. Jirsa, Zs. anorg. allg. Chem., 148, 130 (1925); С. Танатар, Zs. anorg. Chem., 28, 331 (1901). ⁶ E. Williams, Phys. Rev., 28, 167 (1926). ⁷ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1, 1923, S. 1203. ⁸ W. Klemm, Zs. anorg. allg. Chem., 201, 32 (1931). ⁹ S. Sugden, Journ. Chem. Soc. (London), 161 (1932). ¹⁰ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, 1934, S. 50. ¹¹ M. Le Blanc u. H. Sacchse, Phys. Zs., 32, 887 (1931). ¹² З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, ЖФХ, 22, 1283 (1948). ¹³ Д. И. Менделеев, Основы химии, 1, 1947, стр. 467; ЖРХО, 3, 281 (1871). ¹⁴ Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., 242. ¹⁵ E. Zintl, A. Harder u. B. Dauth, Zs. Elektrochem., 40, 593 (1934).

* Для окислов меди увеличение молекулярного объема составляет $0,8 \text{ см}^3$.

** Аналогичный эффект имеет место при растворении в кислотах CuO . В то время как CuO обладает при комнатной температуре аномально малым магнитным моментом в $0,7 \text{ б. м.}$, ион Cu^{++} в растворах ведет себя в магнитном отношении нормально, показывая $\mu_{\text{эфф}} \cong 1,8 \text{ б. м.}$, что близко соответствует моменту одного неспаренного электрона.