

УДК 546.57

ВЫСШИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ СЕРЕБРА *

Дж. Мак-Миллан

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	334
II. Окисел серебра AgO	334
III. Окислы высших окислительных состояний серебра	341
IV. Органические комплексы двухвалентного серебра	344
V. Ион Ag^{2+} в растворе	349
VI. Соединения со фтором	352
А. Фторид двухвалентного серебра	352
Б. Фториды трехвалентного серебра	353
VII. Комплексные соединения трехвалентного серебра	353
А. Неорганические комплексы	353
Б. Органические комплексы	354

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что серебро может существовать в трех окислительных состояниях: Ag^I , Ag^{II} и Ag^{III} . Задачей настоящего обзора является рассмотрение химии состояний Ag^{II} и Ag^{III} , вопроса, который слишком часто обсуждают лишь поверхностно. За исключением нескольких книг¹⁻⁵, вопросы химии высших окислительных состояний серебра нигде не рассматриваются достаточно подробно. Когда этот обзор был, по существу, закончен, появилась монография Рея и Сена⁶. Предыдущий обзор, посвященный этому вопросу, был опубликован в 1944 году⁷.

Два высших окислительных состояния серебра обсуждаются здесь отдельно; исключение делается только для соединений со фтором. Особое внимание уделяется окислу AgO, так как это соединение исследовалось наиболее детально.

Результаты исследований методом электронного парамагнитного резонанса приведены в соответствии с обозначениями, принятыми в Reports of Progress in Physics⁸. Система кристаллографических обозначений позаимствована из International Tables⁹. Библиография охватывает все оказавшиеся доступными статьи по декабрь 1960 года.

II. ОКИСЕЛ СЕРЕБРА AgO

1. Введение

Окисел AgO осаждается при окислении некоторых солей одновалентного серебра в щелочной среде. Это вещество, представляющее собой мелкокристаллический черный порошок, было получено около ста лет назад^{10, 11}, но тогда его считали перекисью Ag_2O_2 . Лишь впоследствии было показано, что раствор AgO в азотной кислоте

* Перевод с англ. из Chem. Revs, 62, 64 (1962) А. Б. Нейдинга.

не восстанавливает перекиси свинца, двуокиси марганца и перманганата калия, а также не выделяет перекиси водорода^{12, 13}. В соответствии с этим для AgO было предложено строение окиси двухвалентного серебра и только совсем недавно, на основании магнитных свойств и кристаллической структуры, было высказано мнение, что AgO представляет собой окисел одно- и трехвалентного серебра¹⁴.

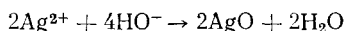
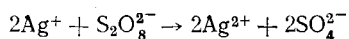
Считалось, что AgO можно получить в результате окисления кислот или нейтральных растворов солей одновалентного серебра, но оказалось, что образующиеся при этом продукты в действительности являются окисолями^{15, 16}. После 1900 г. заметно возрос интерес к таким соединениям серебра, как окислы, окисоли и комплексы двухвалентного серебра. Окисел AgO нашел применение в качестве окислителя в аналитической химии¹⁷⁻¹⁹ и производство его налажено некоторыми фирмами (например, фирмой Мерк). Его применяют также в так называемых щелочных элементах из перекиси серебра и цинка²⁰. Во время второй мировой войны AgO использовали в противогазах для защиты от окиси углерода; процесс



протекает самопроизвольно и полностью, если AgO активировать марганцем²¹.

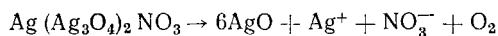
2. Получение

Как было отмечено выше, окисление растворов солей серебра в щелочной среде в большинстве случаев приводит к образованию AgO. При окислении растворимых солей серебра, например: нитрата, перхлората или фторида, персульфатом натрия или калия в щелочном растворе AgO образуется с количественным выходом^{22, 23}:



В отсутствие гидроксильных ионов осаждения AgO не происходит, а обычно при избытке окислителя выпадают окисоли с анионом, содержащимся в растворе.

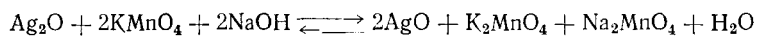
Обработка окисолей типа $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{NO}_3$ кипящей водой также приводит к чистому AgO²⁴⁻²⁶:



Однако окисление персульфатом все же предпочтительнее^{23, 25}.

Третий химический метод получения AgO состоит в обработке кипящей водой одного из комплексных соединений двухвалентного серебра, например тетрапиридинперсульфата²⁷.

Окись Ag_2O , суспендированная в щелочном растворе, превращается, по крайней мере частично, в AgO при действии перманганата калия²⁸:

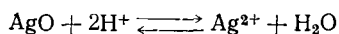


Сообщалось²⁹, что AgO образуется при действии гипохлоритов щелочных металлов на суспензии Ag_2O . Надо полагать, что к получению этого вещества должно привести и окисление озоном и фтором.

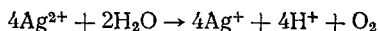
Электролитическое окисление серебряных анодов в щелочной среде в конечном счете дает AgO ³⁰. Некоторые авторы сообщали об образовании AgO и в кислой среде³¹, но более вероятно, что в этих условиях образуются окисоли¹⁶. Иногда рентгенограммы окисолей приписывали AgO или более высокому окислу серебра³².

3. Химические свойства и термодинамические константы

Устойчивость, растворимость и другие свойства AgO в щелочных растворах подверглись изучению лишь недавно, в связи с использованием этого окисла в щелочных элементах^{33, 34}. Однако свойства AgO в кислых растворах хорошо известны уже давно. В кислой среде AgO растворяется при комнатной температуре:



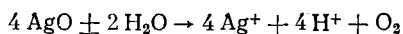
Это обстоятельство, а также изоморфизм с CuO , находятся в согласии с представлением об AgO как об окиси двухвалентного серебра³⁵. При повышении температуры из раствора выделяется кислород, и двухвалентное серебро восстанавливается до одновалентного:



Стандартная свободная энергия этой реакции равна³⁶

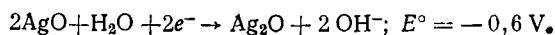
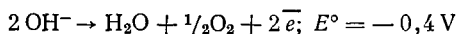
$$\Delta F_{298}^\circ = -54 \text{ ккал}$$

AgO устойчив в воде до 100° ; реакция

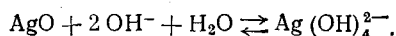
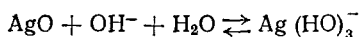
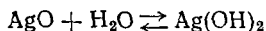


термодинамически не самопроизвольна³⁶.

В сильнощелочном растворе AgO незначительно разлагается; этот процесс объясняют следующими реакциями³⁶:



В разбавленных щелочных растворах растворение AgO происходит без разложения; предположено, что при этом протекают реакции:



При изучении зависимости растворимости от pH было установлено, что наиболее важными являются формы $\text{Ag}(\text{OH})_2$ и $\text{Ag}(\text{OH})_3^-$. Аналогичная обработка данных по растворимости Ag_2O показала, что в этом случае существенны формы $\text{Ag}(\text{OH})$ и $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ ³⁶. Из найденного значения константы $K_2 = M_{\text{Ag}(\text{OH})_3^-} / M_{\text{OH}^-}^2$ при 298°K получена величина изменения

свободной энергии этой реакции, равная 5,150 ккал. С использованием известных значений свободных энергий образования H_2O и OH^- и значения 3,165 ккал/моль для AgO получены следующие величины стандартных свободных энергий:

$$\Delta F_{298}^\circ \text{ для } \text{Ag}(\text{OH})_3^- = -85,380 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta F_{298}^\circ \text{ для } \text{Ag}(\text{OH})_2^- = -57,065 \text{ ккал/моль}$$

Существование двухвалентного серебра в этих растворах, однако, мало вероятно. Опыты по парамагнитному резонансу в таких растворах³⁷ показали отсутствие парамагнитных ионов. Следовательно, остается предположить образование $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$ в стехиометрических количествах. Координационные числа 2 и 4 приняты в связи с тенденцией Ag^I заполнять при координации s- и p-орбиты, а Ag^{III} — d-, s- и две p-орбиты.

Последнее обстоятельство объясняет диаметизм всех соединений трехвалентного серебра. Если принять, что величина свободной энергии $\text{Ag}(\text{OH})_3^-$ имеет среднее значение между соответствующими величинами для $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{OH})_4^-$, то

$$\Delta F_{298}^\circ \text{ для } \text{Ag}(\text{OH})_4^- = -113,7 \text{ ккал/моль}^{37}.$$

Различные авторы дают для AgO следующие значения термодинамических констант:

$$\Delta F_{298}^\circ = 3,40^{38}, 3,165^{38}, 3,463^{39} \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta F_{273}^\circ = 2,88^{38} \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H^\circ = -2,73^{38}, -2,769^{39} \text{ ккал/моль}$$

$$S^\circ = 13,81^{39} \text{ кал/моль градус.}$$

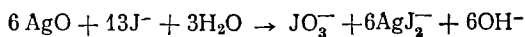
Теплоемкость AgO при комнатной температуре составляет $0,0869 \pm 0,0005 \text{ кал/г}^{40}$.

Электропроводность порошкообразных образцов AgO , спрессованных при $12\,000 \text{ кг/см}^2$, равна $0,07 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 17° и возрастает с повышением температуры в интервале от -40 до 20° ⁴¹. Следовательно, AgO является полупроводником. Эффект Холла для AgO не был измерен. Полупроводниковые свойства AgO можно приписать избытку или недостатку кислорода в решетке¹⁴, подобно тому, как это имеет место в ZnO . Однако в настоящее время экспериментальные данные, способные подтвердить то или иное мнение, отсутствуют. Полученные недавно результаты показали, что дефектные по кислороду образцы AgO имеют парамагнитные центры, которые можно приписать Ag^{III} , координированному только с тремя атомами кислорода при sp^2 -гибридизации³⁷; однако никакой связи между этими данными и полупроводимостью AgO пока не было установлено.

4. Методы анализа

На основании стехиометрической валентности серебра в AgO можно предположить возможность полного восстановления двухвалентного серебра до одновалентного. Для этой цели использовали три метода: а) окисление Fe^{II} в виде раствора соли Мора^{27, 42, 43} или сульфата двухвалентного железа⁴⁴ в атмосфере CO_2 ; б) окисление щавелевой кислоты до CO_2 ^{42, 43, 45} и в) окисление иона J^- до свободного иода^{29, 43, 46}. Кроме этих методов, применяли восстановление AgO перекисью водорода с последующим обратным титрованием KMnO_4 ⁴⁷, а также окисление $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ⁴⁸, но последний метод был признан непригодным из-за образования полисульфатов.

Следует отметить, что методы а и б могут дать ошибочные результаты вследствие выделения кислорода. Это особенно относится к случаю окисления щавелевой кислоты, так как образующаяся CO_2 разбавляет выделяющийся кислород, что замедляет протекание реакции в растворе. Метод в наиболее пригоден, так как в подкисленном растворе образуется свободный иод и ни в каком случае газ не выделяется. Кроме того, при этом методе растворяется серебро, выпадающее при разбавлении в осадок в виде AgJ . Эти факты подтверждают предположение, что растворение AgO в концентрированных растворах KJ можно выразить при помощи суммарной реакции⁴³



5. Магнитные свойства и кристаллическая структура

Еще в 1924 г. было сообщено⁴⁹, что AgO дает характерную рентгенограмму. На основании этой рентгенограммы автор³⁵ приписал AgO, по аналогии с изоморфным соединением меди CuO (теноритом)⁵⁰, моноклинную структуру с пространственной группой $C2/c-C_{2h}$ ⁶ и с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке, имеющей параметры $a=5,79$ Å, $b=3,50$ Å, $c=5,51$ Å, $\beta=107^\circ30'$; при этом четыре атома серебра находятся в положениях (4d), а четыре атома кислорода — в положениях (4e). Аналогичные результаты были получены позднее^{30, 51}, но значения a , b и c несколько отличались от прежних. Так как первоначальные результаты были получены с применением метода проб и ошибок, а более поздние — метода Ито⁵¹, то более точными следует считать последние данные, а именно: $a=5,852$ Å, $b=3,478$ Å и $c=5,495$ Å. В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния в AgO, а также индексы отражающих плоскостей.

ТАБЛИЦА 1

Межплоскостные расстояния в AgO ⁵¹					
d_{hkl} , Å	hkl	d_{hkl} , Å	hkl	d_{hkl} , Å	hkl
2,956	110	1,450	022	1,097	131
2,790	200	1,422	402	1,089	420
2,765	111	1,409	113	1,069	224
2,620	002	1,389	313	1,064	313
2,413	111	1,384	222	1,052	513
2,282	202	1,353	204	1,047	024
1,740	020	1,310	004	1,042	115
1,699	311	1,206	222	1,014	315
1,675	202	1,142	404	0,997	331
1,621	113	1,125	131	0,988	511
1,477	220	1,118	511	0,980	133
1,460	311	1,101	422	0,974	602

Иногда рентгенограммы оксисолей, в большинстве случаев Ag_7NO_{11} , относят к AgO^{31, 52-54}. Так как оксисоли образуются при анодном окислении соединений серебра в кислой среде¹⁶, а в щелочной среде получается AgO, то некоторые исследователи предположили существование либо окисла Ag_2O_3 ^{30, 53, 55}, либо аллотропической формы AgO³⁶. По мнению автора, доказательств в пользу этих предположений нет. Кроме того, гипотеза о существовании аллотропической формы AgO весьма маловероятна. Эти вопросы будут обсуждены несколько подробнее в разделе, посвященном оксисолям.

Принятие для AgO пространственной группы $C2/c-C_{2h}$ основано на довольно естественном предположении, что в решетке содержатся атомы Ag^{II} ; это находится в согласии со взглядами, развиваемыми после работы итальянского химика Барбиери¹², доказавшего, что AgO не является перекисью. Если это так, то AgO должен быть парамагнитным, поскольку Ag^{II} находится в $^2D_{5/2}$ -состоянии. Но восприимчивость AgO, тем не менее, составляет

$$\chi = -0,155 \cdot 10^{-6} \text{ единиц на грамм}^{41}$$

Впервые эта аномалия была объяснена⁴¹ образованием металлической или ковалентной связи между атомами серебра в результате спаривания их

неспаренных электронов подобно тому, как это имеет место в зеленом диамагнитном димерном комплексе Cu^{11} с диаминобензолом⁵⁶. Впоследствии это представление было обсуждено¹⁴, и в его развитие была предложена решетка, содержащая атомы Ag^{I} и Ag^{III} , причем первые координированы с двумя атомами кислорода (sp), а последние — с четырьмя ($ds p^2$). Решетка AgO принадлежит к пространственной группе $P2_1c - C_{2h}^5$, а положения атомов следующие:

Ag^{I}	$2(\bar{1})$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$		
Ag^{III}	$2a(\bar{1})$	$0 0 0$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		
O	$4e(\bar{1})$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

Такое расположение атомов, показанное на рис. 1, приводит к следующим расстояниям между одинаковыми и неодинаковыми соседними атомами: $\text{Ag}^{\text{III}} - \text{O} \approx \text{Ag}^{\text{I}} - \text{O} \approx 2,1 \text{ \AA}$, в согласии со значением $2,06 \text{ \AA}$, найденным для расстояния $\text{Ag}^{\text{I}} - \text{O}$ в Ag_2O^{57} ; $\text{O} - \text{O} \approx 2,8 \text{ \AA}$; $\text{Ag}^{\text{III}} - \text{Ag}^{\text{III}} = \text{Ag}^{\text{I}} - \text{Ag}^{\text{I}} = 3,28 \text{ \AA}$; $\text{Ag}^{\text{I}} - \text{Ag}^{\text{III}} = 3,39 \text{ \AA}$.

Существование в решетке AgO двух типов атомов серебра, а также их положения, подтвердило нейтрографическое исследование⁵⁸, давшее одновременно точные значения положений атомов кислорода, именно: xuz , $xy\bar{z}$, $x\frac{1}{2} - y$, $z + \frac{1}{2}$, $\bar{x}y - \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z$, с $x = 0,295$, $y = 0,350$, $z = 0,230$.

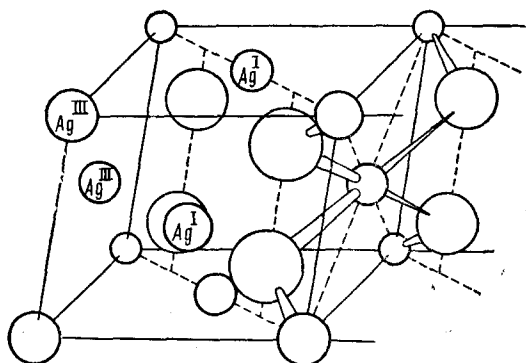


Рис. 1. Решетка AgO ; показана dsp^2 -гибридизация одного атома Ag^{III} с четырьмя атомами кислорода

Черную окраску AgO можно объяснить наличием связи $\text{Ag}-\text{O}$, так как окраска углубляется по мере увеличения ковалентного характера связи $\text{Ag}-\text{O}$ ⁵⁹.

6. Электрод из окисла серебра AgO

Сравнительно недавно началось использование серебра и его окислов для аккумуляторных батарей. На основании анализа разрядных кривых было предположено образование гипотетического окисла Ag_3O_4 при анодном окислении металлического серебра^{60, 61}. Однако такого рода аккумуляторные батареи не нашли применения до второй мировой войны, когда интерес к ним снова возрос. Для увеличения времени устойчивости батарей⁶² снова была применена мембрана, впервые предложенная в 1928 г.⁶⁰. В настоящее время система серебро — цинк — щелочь вполне доступна и была применена в качестве источника энергии в некоторых спутниках⁶³. Оба ее компонента, AgO и ZnO ⁶⁴, основательно изучены.

В превращениях при работе батарей участвуют два окисла серебра: Ag_2O и AgO . На рис. 2 приведена диаграмма потенциал — pH для серебра и его окислов. Хотя существование окисла Ag_2O_3 представляется весьма сомнительным, кривая для него также приведена на рисунке, так как она имеется на диаграммах, откуда этот рисунок позаимство-

ван^{65, 66}. Описаны некоторые результаты⁶⁷, согласно которым образуется неустойчивый высший окисел, или же происходит фиксация кислорода на электроде, по окончании превращений с участием Ag_2O и AgO . Линия *a* выражает восстановление H^+ до H_2 , линия *б* — восстановление O_2 до H_2O . Области Ag , Ag^+ , Ag_2O и AgO , ограниченные сплошными линиями, хорошо определены в щелочных средах, но недостаточно отчетливы в слабокислой среде. Следует отметить, что Ag всегда присутствует при анодном окислении Ag в AgO ⁶⁸.

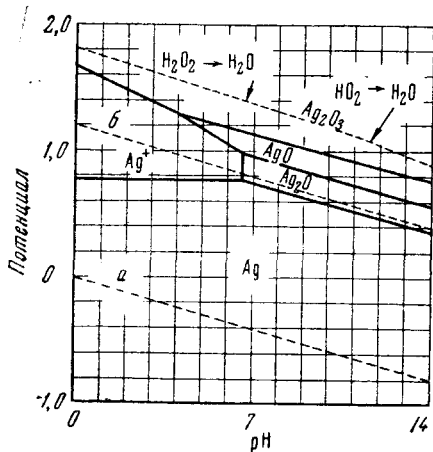
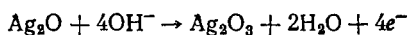


Рис. 2. Диаграмма pH — потенциал для серебряного анода

ление некоторого дополнительного количества серебра. Сообщалось⁷¹, что при умеренных плотностях тока эффективность электролитического процесса составляет 100%. Имеются данные⁶⁶, что избыточный заряд в области выделения кислорода приводит к образованию окисла, состав которого приближается к Ag_2O_3 . Детальные исследования, проведенные методом квадратно-волновой полярографии при переменном токе⁶⁷, привели к тем же результатам, которые, однако, можно объяснить и поглощением кислорода. Разобраться в этом вопросе и исключить хотя бы одну из возможностей могут помочь дальнейшие исследования с привлечением метода рентгеноструктурного анализа.

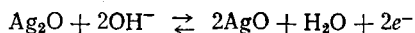
Электролитическое превращение Ag_2O в AgO в щелочном растворе явилось предметом тщательного исследования⁷², в котором особое внимание было обращено на пик (X на рис. 3), появляющийся в самом начале высшего окислительного процесса. Были предложены три объяснения возникновения этого пика: *a*) образование неустойчивого окисла Ag_2O_3 по уравнению



с последующим разложением до AgO ⁷³:



Анодное окисление Ag или Ag_2O в щелочном растворе приводит, как было отмечено выше, к образованию AgO ; поляризация при этом составляет 100—150 mV. Вопрос о том, обратим этот процесс⁶⁹ или нет³¹, до сих пор представляет предмет обсуждения. Если реакция обратима, то равновесие можно выразить уравнением:



С этим уравнением согласуется изменение электродного потенциала при изменении концентрации ионов гидроксила.

Слой AgO , образующийся в этом процессе, толще, чем слой Ag_2O ^{66, 70}. Следовательно, при окислении Ag_2O в AgO происходит окис-

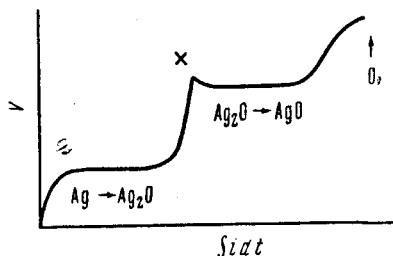


Рис. 3. Потенциал как функция заряда серебряного электрода в щелочном растворе

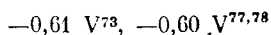
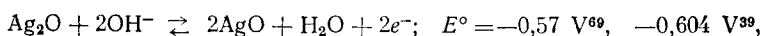
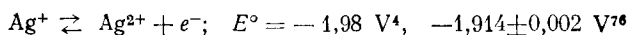
ление. Были предложены три объяснения возникновения этого пика: *a*) образование неустойчивого окисла Ag_2O_3 по уравнению

б) трудность превращения Ag_2O в AgO ; в этом случае пик выражает затрудненность образования центров AgO в решетке Ag_2O ³¹, и в) большое различие в удельном сопротивлении Ag_2O и AgO ^{72, 74}, что приводит к перенапряжению при полном покрытии анода пленкой AgO .

Первое и второе предположения не могут объяснить возникновения того же самого пика при разрядке, что в действительности имеет место. Следовательно, до появления лучшего объяснения нужно принять третье предположение, причем этот эффект нельзя считать тривиальным, так как AgO является полупроводником.

Довольно малое время существования этих батарей было объяснено растворимостью Ag_2O в электролите⁷⁵.

В литературе приведены следующие значения стандартных окислительных потенциалов:



Изучалось⁷⁹ действие света на продукты анодного окисления серебра в случае ячейки

Ag (тв.), Ag_2O (тв.)/ NaOH (1 M)/ AgO (тв.), Ag_2O (тв.) Pt
Электродвижущая сила этой ячейки при 25° составляет 0,262 V с температурным коэффициентом $2,20 \cdot 10^{-4} \text{ V/градус}$ ³⁹.

Более подробные сведения по рассматриваемому вопросу читатель может получить из обзорных статей^{20, 66}.

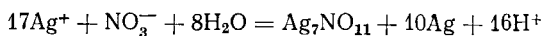
III. ОКСИСОЛИ ВЫСШИХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ СЕРЕБРА

1. Введение

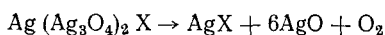
Имеется ряд доказательств существования соединений с общей формулой $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{NO}_3$ ⁸⁰⁻⁸⁶, ClO_4 ⁸⁷, F ^{88, 89}. Известно аналогичное соединение с $\text{X} = \text{HSO}_4$ ^{21, 83, 90-94}, а также $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{SO}_4$ ²¹. Получение смешанных кристаллов состава $\text{Ag}_x\text{Cd}_{1-x}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{SO}_4$ говорит в пользу последней формулы²¹. Соединение $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{NO}_3$, часто выражаемое брутто-формулой $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$, привлекло особое внимание исследователей вследствие того, что оно довольно устойчиво и образует хорошие кристаллы. $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ — это первое соединение серебра в высшем окислительном состоянии, которое было получено⁹⁵, и в течение почти столетия считалось перекисью серебра Ag_2O_2 . В 1896 г. было показано, что в результате электролиза нейтрального раствора AgNO_3 с применением платиновых электродов образуется не окисел серебра, а комплексное соединение, содержащее стехиометрическое количество нитрата⁹⁶. Некоторые ранние попытки установить состав этого соединения привели к различным формулам^{89, 97, 98}. Аналогичные опыты с растворами перхлората, фторида и сульфата серебра привели к сходным продуктам, высокая электропроводность которых была предположена еще в 1852 г. на основании роста кристаллов на аноде⁹⁹. Сходство этих веществ привело к ошибочному выводу, сделанному при их рентгенографическом исследовании⁵⁵, что все они представляют собой окисел Ag_2O_3 . Сомнений в существовании этих соединений в настоящее время нет, но неясно, являются ли они или не являются дальтонидами.

2. Получение и химические свойства

При электролизе водных растворов AgNO_3 с платиновым анодом на аноде образуются обладающие металлическим блеском кристаллы $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$, а на катоде осаждается металлическое серебро. Электролит при этом приобретает кислую реакцию. Суммарная реакция выражается уравнением



При высоких плотностях тока на аноде образуются призматические игольчатые кристаллы, при низких плотностях тока — почти идеальные октаэдры³⁷. Нейтрализация кислого раствора, содержащего соединение серебра в высшем окислительном состоянии, а также действие на твердый AgO кислоты³⁸, приводят к осаждению аналогичных соединений. Такими же способами можно получить соединение $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{ClO}_4$ или $\text{Ag}_7\text{ClO}_{12}$, значительно менее устойчивое, нежели $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ ⁸⁷. Самопроизвольное разложение этих соединений можно выразить уравнением



Реакция ускоряется при действии кипящей воды. Этим способом получают AgO высокой степени чистоты²⁶.

3. Кристаллическая структура и магнитные свойства $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$

Соединение $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа $Fm\ 3m$ ^{9, 100}; элементарная ячейка с параметром $a=9,87$ Å содержит четыре формульные единицы¹⁰⁰. Положения атомов следующие:

$$4\text{NO}_3 \quad (4a) \quad 0 \ 0 \ 0$$

$$4\text{Ag}^{\text{I}} \quad (4b) \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

$$24\text{Ag}^{\text{II, III}} \quad (24d) \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}$$

$$32\text{O} \quad (32f) \quad x \ x \ x$$

с $x = \frac{3}{8}$; общая трансляция

$$(0 \ 0 \ 0); \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0\right); \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right); \left(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}\right)$$

Структура $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$ может быть описана при помощи вспомогательной структуры Ag_3O_4 с параметром, равным половине параметра целой решетки, и со следующими положениями атомов:

$$\text{Ag} \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

$$\text{O} \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}$$

Эта структура показана на рис. 4. Группы NO_3 и атомы Ag^{I} занимают чередующиеся углы. Каждый атом серебра группы Ag_3O_4 координирован с четырьмя атомами кислорода; при этом образуется плоская квадратная конфигурация.

Стандартные рентгенограммы и точные значения межплоскостных расстояний даны Национальным бюро стандартов¹⁰¹. Величина пара-

метра решетки $a=9,893 \text{ \AA}^{101}$ находится в хорошем согласии со значением $a=9,890 \pm 0,006 \text{ \AA}^{50}$. Межплоскостные расстояния для оксинитрата серебра следующие 101 : 5,73, 4,96, 3,498, 2,980, 2,856, 2,474, 2,270, 2,213, 2,019, 1,903, 1,749, 1,672, 1,649, 1,564, 1,508, 1,491, 1,428, 1,385, 1,372, 1,322, 1,288, 1,237, 1,209, 1,1425, 1,1348, 1,1062. Наиболее интенсивные отражения: (222): 2,855 Å, (400): 2,474 Å, (220): 1,749 Å, (622): 1,491 Å и (444): 1,428 Å.

На основании тригональной симметрии группы NO_3 (а также ClO_4 и SO_4) было предположено, что для оксисолей подходит пространственная группа $F\bar{4}3m^{15, 16, 43, 102}$; тем не менее принадлежность этих соединений к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ не вызывает сомнений. Интересной особенностью рассматриваемой структуры, независимо от того, принадлежит ли она к пространственной группе $Fm\bar{3}m$ или $F\bar{4}3m$, является то, что все атомы серебра группы Ag_3O_4 эквивалентны, т. е. занимают положения $24 d$ в решетке. Имея в виду известные валентные состояния серебра, Ag^I , Ag^{II} и Ag^{III} , можно ожидать, что Ag_3O_4 представляет собой стехиометрическую смесь AgO и Ag_2O_3 , откуда должно следовать различное положение в решетке атомов Ag^{II} и Ag^{III} . Тем не менее, экспериментальные данные безусловно показывают эквивалентность положений Ag^{II} и Ag^{III} . На основании полупроводниковых свойств $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}^{37}$, слабого парамагнетизма, изменяющегося с температурой³⁷, а также довольно значительной электропроводности (около $100 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре)³⁷, можно предположить наличие двойного обмена между атомами Ag^{II} и Ag^{III} с участием кислородного мостика¹⁰³⁻¹⁰⁵; при этом обменивающийся электрон конфигурации

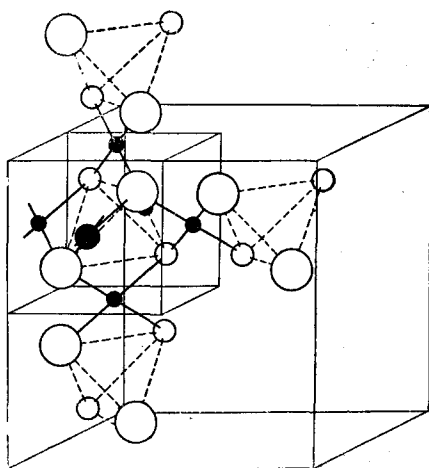
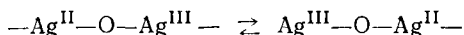
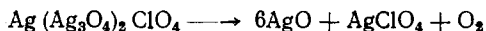


Рис. 4. Вспомогательная решетка Ag_3O_4 в оксисолях. Показана плоская квадратная координация атомов серебра (черные кружки) с атомами кислорода (светлые кружки)



может с повышением температуры переходить в полосу проводимости. Так как атомы Ag^{III} координированы с четырьмя атомами кислорода с образованием плоской квадратной конфигурации (dsp^2), то вклад в парамагнетизм могут давать только атомы Ag^{II} . Этому предположению не противоречат ни большая электропроводность, ни слабый, зависящий от температуры, парамагнетизм соединения. Однако для внесения ясности в этот вопрос и уточнения связи между магнитными и электрическими свойствами необходимо дальнейшее исследование соединений этого типа.

Наиболее устойчивым в рассматриваемом ряду соединений является оксинитрат. Перхлоратное соединение разлагается при комнатной температуре до AgO в течение нескольких часов. Разложение перхлоратного соединения протекает, по всей вероятности, в согласии с уравнением



Линии AgClO_4 на рентгенограммах продуктов разложения $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{ClO}_4$ не удалось обнаружить из-за их расплывчатости. Частичное замещение анионов не исследовалось. Такого рода замещение, однако, должно протекать без затруднений, так как параметры элементарных ячеек оксисолей с разными анионами очень близки. Например, значение $a=9,834 \text{ \AA}$ было найдено для оксифторида $\text{Ag}(\text{Ag}_3\text{O}_4)_2\text{F}^{30}$.

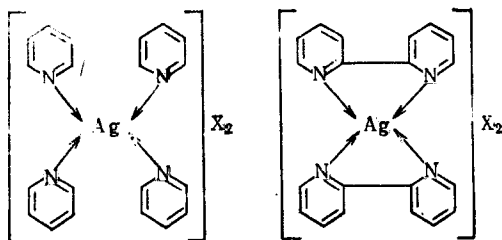
IV. ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

1. Введение

Двухвалентное состояние серебра стабилизируется в результате координации с некоторыми азотсодержащими гетероциклическими соединениями. В большинстве случаев при этом образуются четыре гибридные dsp^2 -связи¹⁰⁶, как и в случае меди^{107, 108}, хотя известны и соединения с большими координационными числами¹⁰⁹. Окислительный потенциал $\text{Ag}^{II}/\text{Ag}^I$ уменьшается от 1,914 В в азотнокислом растворе⁷⁶ до 1,453 В в случае дипиридных комплексов¹¹⁰. Устойчивость некоторых комплексов двухвалентного серебра очень высока. Типичным соединением этого ряда является комплекс с пиридином $\text{AgPy}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ^{27, 111}, изоморфный с подобным соединением двухвалентной меди¹¹¹. Были получены также соединения с дипиридом¹¹² и трипиридом¹¹³. Координация с *o*-фенантролином (Phen) также стабилизирует двухвалентное серебро¹¹⁴. Известны внутрикомплексные соединения двухвалентного серебра с некоторыми пиридинмонокарбоновыми^{115, 116}, -дикарбоновыми¹¹⁷ и -трикарбоновыми¹¹⁸ кислотами.

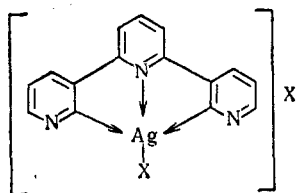
2. Получение и свойства

Большинство комплексов двухвалентного серебра получают окислением растворов солей Ag^I , содержащих избыток лиганда, действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Соответствующие персульфаты затем осаждают в виде кристаллических порошков от желтого до темно-красного цвета, умеренно растворимых в воде. Последующим двойным обменом получают различные соли. Получен ряд комплексных солей двухвалентного серебра с общей формулой $\text{AgPhen}_2\text{X}_2$, где $\text{X} = 1/2 \text{ S}_2\text{O}_8, \text{HSO}_4, \text{NO}_3, \text{ClO}_3$ и ClO_4 ¹¹⁴. Анодным окислением в ячейке с пористой перегородкой были получены некоторые дипиридные и пиридиновые комплексы¹¹⁹. В большинстве случаев их структура плоская

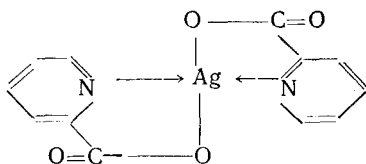


Различные дипиридные соединения были получены окислением действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и двойным обменом¹¹²: $\text{AgDipy}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{AgDipy}_2(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Ag}_2\text{Dipy}_5(\text{S}_2\text{O}_8)_2$, $\text{AgDipy}_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{AgDipy}_3(\text{ClO}_3)_2$ и $\text{AgDipy}_3(\text{ClO}_4)_2$. Сообщалось также о получении комплексного соединения состава $\text{AgDipy}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ¹¹². Вследствие понижения

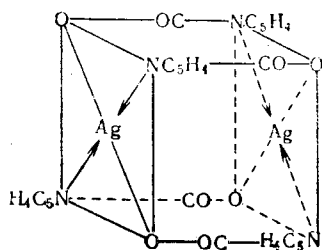
окислительно-восстановительного потенциала в результате координации, Ag^{I} можно окислить до Ag^{II} в присутствии дипиридила или *о*-фенантролина действием таких окислителей, как PbO_2 , BaO_2 и CeO_2 ⁴². Для получения большинства комплексов двухвалентного серебра можно использовать также и озон, если только он не окисляет лигандов ¹²⁰. В присутствии разбавленной азотной кислоты комплекс одновалентного серебра с трипиридилом AgTripyNO_3 легко окисляется на аноде с образованием соответствующего комплекса двухвалентного серебра $(\text{AgTripyNO}_3)\text{NO}_3$. При реакциях водных растворов этого соединения с другими анионами образуются $(\text{AgTripyClO}_3)\text{ClO}_3$, $(\text{AgTripyClO}_4)\text{ClO}_4$ и $\text{AgTripyS}_2\text{O}_8$ ¹¹³. Непосредственное окисление AgTripyNO_3 действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ дает $\text{AgTripyS}_2\text{O}_8$ ¹¹³. В настоящее время нет доказательств существования комплексов двухвалентного серебра с содержанием более чем одной молекулы трипиридила ¹¹³. Структуру трипиридных комплексов Ag^{II} можно представить формулой



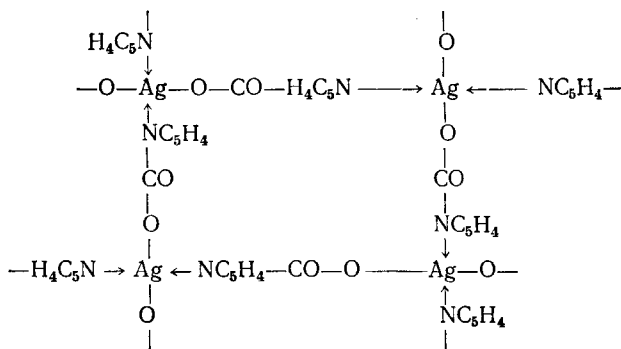
Сообщалось ¹²¹ о получении гипотетического соединения с 8-оксихинолином в результате диспропорционирования Ag^{I} на металлическое серебро и Ag^{II} в кипящих водных растворах, содержащих ацетат одновалентного серебра и лиганд. Однако это соединение диамагнитно ³⁷, и, следовательно, нет никаких указаний на содержание в нем двухвалентного серебра ¹²². Интересен ряд внутрикомплексных соединений Ag^{II} с пиридинмонокрбонной, -дикрбонной и -трикарбонной кислотами, имеющих общую формулу $\text{Ag}(\text{BH}_{n-1})_2$, где $n=1, 2$ и 3 соответственно для моно-, ди- и трикарбонной кислот. Пиколинат (пиридин-2-карбоксилат) двухвалентного серебра типичен для этого ряда ¹¹⁶. Этот комплекс получается окислением раствора AgNO_3 действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии пиколиновой кислоты. Как показало рентгеноструктурное исследование ¹²³, он изоморфен аналогичному соединению двухвалентной меди. Поскольку структура последнего соединения известна на основании результатов рентгеноструктурного исследования монокристаллов его дигидрата ¹²³, то и для соединения серебра можно принять структурную формулу с плоской квадратной конфигурацией, возникающей вследствие dsp^2 -гибридизации ¹²³



Межплоскостные расстояния, полученные из дебаеграмм следующие: 8,57, 6,73, 4,28, 3,96, 3,70, 3,29, 3,20, 3,09, 2,86, 2,73, 2,57, 2,43, 2,32, 2,23, 2,08, 1,97, 1,86, 1,75, 1,68, 1,60, 1,54 и 1,49 Å ¹²³. Показатели преломления равны: $\alpha \leq 1,50$ и $\beta \geq 1,76$ ¹²³. Известны также никотинат и изоникотинат ¹¹⁵, изоморфные с соответствующими соединениями двухвалентной меди ¹²⁴. Структура этих соединений неизвестна; были предложены две модели — димерная и полимерная:



Димерная конфигурация



Полимерная конфигурация

В этой области желательны дальнейшие исследования.

Получено пять комплексов двухвалентного серебра с пиридинди-карбоновыми кислотами ¹¹⁷: хинолинат (2, 3-), цинхомеронат (3, 4-), изоцинхомеронат (2, 5-), лутидинат (2, 4-) и дипиколинат (2, 6-). Последний комплекс известен в двух модификациях, темно-красной и зеленой, в зависимости от числа молекул гидратной воды. Эти соединения можно получать, исходя из соответствующих кислот; кроме того, имеется сообщение ¹²⁵ о получении хинолината Ag^{II} в результате окисления дихинолинаргентанитрата персульфатом аммония. Известны комплексные соединения Ag^{II} с тремя пиридинтрикарбоновыми кислотами (2,3,6-, 2,4,5- и 2,4,6-) ¹¹⁸; коллидинат (2,4,6-) существует в двух модификациях, в зависимости от числа молекул гидратной воды. Некоторые из перечисленных внутрикомплексных соединений подверглись рентгеноструктурному исследованию ^{115, 117, 118}, но образцы были поликристаллическими, и структуры расшифрованы не были. В литературе приведены следующие значения межплоскостных расстояний для этих соединений (в Å):

Изоникотинат Ag^{II} : 8,10, 6,17, 4,49, 4,08, 3,69, 3,18, 2,97, 2,79, 2,69, 2,58, 2,39, 2,16, 2,04, 1,91 ¹¹⁵.

Хинолинат Ag^{II} (с двумя молекулами H_2O): 9,400, 7,019, 6,035, 5,478, 4,897, 4,528, 4,247, 3,863, 3,630, 3,601, 3,241, 3,155, 3,002, 2,922, 2,775, 2,655, 2,574, 2,466, 2,378, 2,253, 2,250, 2,199, 2,106, 2,082, 2,036, 1,967, 1,857, 1,763, 1,735, 1,697, 1,674, 1,648, 1,621 ¹¹⁷.

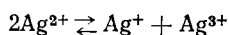
Дипиколинат Ag^{II} (с четырьмя молекулами H_2O , зеленый): 10,157, 7,190, 6,146, 5,456, 4,879, 4,301, 3,931, 3,741, 3,620, 3,328, 3,080, 2,898, 2,717, 2,495, 2,317, 2,189, 2,052, 2,000, 1,958, 1,849, 1,808, 1,747 ¹¹⁷.

Дипиколинат Ag^{II} (с двумя молекулами H_2O , темно-красный): 10,273, 7,893, 7,289, 5,863, 5,434, 4,915, 4,556, 4,149, 3,767, 3,508, 3,276, 3,029, 2,891, 2,733, 2,615, 2,479, 2,390, 2,236, 2,094, 2,009, 1,946, 1,901, 1,833, 1,788, 1,748 ¹¹⁷.

Коллидинат Ag^{II} (черный): 10,395, 7,579, 6,554, 5,901, 5,221, 4,659, 4,227, 3,597, 3,455, 3,119, 3,002, 2,838, 2,717, 2,504, 2,421, 2,342, 2,268, 2,210, 2,153, 2,097, 2,013, 1,868, 1,818, 1,756¹¹⁸.

Коллидинат Ag^{II} (с одной молекулой H_2O , шоколадного цвета): 9,640; 7,038, 5,232, 4,595, 4,254, 3,825, 3,625, 3,300, 2,935, 2,761, 2,531, 2,398, 2,302, 2,215, 2,149, 2,014, 1,939, 1,819, 1,737, 1,673, 1,593, 1,563, 1,516, 1,478, 1,449, 1,412¹¹⁸.

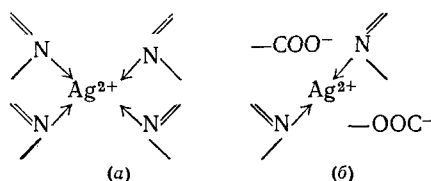
Устойчивость внутрикомплексных соединений Ag^{II} с пиридинмонокарбоновыми, -дикарбоновыми и -трикарбоновыми кислотами возрастает с увеличением числа карбоксильных групп. В каждом типе комплексов, за исключением комплексов с монокислотами, относительное положение карбоксильных групп оказывает определенное влияние на устойчивость. Никотинат, изоникотинат и пиколинат Ag^{II} обладают примерно одинаковой устойчивостью. Различие в устойчивости, отмеченное для ди- и трикарбоксилатных производных, следует объяснить пространственными эффектами, которые могут препятствовать образованию плоскостных конфигураций вокруг атома металла¹¹⁸. Вопрос о dsp^2 -гибридизации в соединениях этого типа был основательно изучен^{106, 126}. Растворы некоторых комплексов сильно поглощают в области 3500—4000 Å¹²⁷. Исследование обмена радиоактивного Ag^{110} между соединениями одно- и двухвалентного серебра¹²⁸ показало, что полный обмен между AgNO_3 и дипиридилными и *o*-фенантролиновыми комплексами Ag^{II} происходит в водном растворе за две минуты. Это указывает на наличие в растворе равновесия



3. Магнитные свойства

Магнитные свойства рассматриваемых соединений указывают на двухвалентность серебра. Результаты измерений статической магнитной восприимчивости показывают, что парамагнетизм обусловлен одним неспаренным электроном при почти полностью связанной орбитальной составляющей. Было сообщено, что соединения $\text{Ag}_2\text{Dipy}_5(\text{S}_2\text{O}_8)_2$ и $\text{AgDipy}_3\text{X}_2$, где $\text{X}=\text{NO}_3$, ClO_3 или ClO_4 , обладают парамагнетизмом, примерно на 50% большим, чем тетраковалентные комплексы¹²⁹. Этот результат не был, однако, подтвержден исследованием парамагнитного резонанса¹³⁰. Трипиридилное соединение $(\text{AgTripyClO}_3)\text{ClO}_3$ парамагнитно и имеет восприимчивость, равную $1434 \cdot 10^{-6}$ на *g*-ион¹⁰⁹. Для смешанных кристаллов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Py}_4\text{S}_2\text{O}_8$ была показана зависимость магнитных свойств от состава¹³¹. Результаты, полученные для смешанных кристаллов $\text{Ag}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Py}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ^{132, 133}, были подвергнуты сомнению⁶. Исследования автора показали, что соединение двухвалентного серебра, за исключением AgF_2 , магнитно разбавлены, чем отличаются от соответствующих соединений двухвалентной меди¹³⁴. Измерения магнитной восприимчивости пиридинмоно-, пиридинди- и пиридинтрикарбоксилатов Ag^{II} дали значение эффективного магнитного момента 1,7—1,8 магнетонов Бора на атом Ag^{II} , откуда следует, что парамагнетизм этих соединений имеет только спиновую природу^{115, 117, 118, 129, 135}. Прежние измерения парамагнитного резонанса $\text{AgPy}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ¹³⁶ и $\text{AgPhen}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ¹³⁷ были воспроизведены в лучших экспериментальных условиях и распространены на некоторые другие соединения¹³⁰. Полученные результаты указывают на существование двух групп комплексов двухвалентного серебра: а) неорганических солей комплексного катиона и б) внутрикомплексных соединений. К первой группе относятся соединения, в которых лигандами являются азотсодержащие органические основания, подобные пиридину. В них с ионом серебра координированы 4—6 атомов азота, а анионами являются $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_4^- , NO_3^- или ClO_4^- .

В этих соединениях неспаренный электрон не локализован на ионе серебра; сверхтонкое расщепление, обусловленное ядром серебра, не было обнаружено. Ко второй группе принадлежат производные пиридин-монокарбоновых, -дикарбоновых и -трикарбоновых кислот. Наличие отрицательных зарядов ($R-COO^-$) способствует локализации неспаренного электрона на ионе серебра и тем самым уменьшает связывание орбитальной составляющей магнитного момента. По магнитным свойствам эта группа соединений напоминает растворы Ag^{II} в кислотах, которые, будучи заморожены, также обнаруживают меньшее связывание орбитальной составляющей. Это говорит в пользу представления о координации иона Ag^{2+} с анионами кислоты. Следовательно, для двух групп комплексов можно представить следующие координации:



В соответствии с рассмотренным ранее ¹³⁸ случаем $CuCl_4^{2-}$ и $Cu(H_2O)_4^{2+}$, гибридизация для комплексов Ag^{II} должна быть следующая: для (a) $4d\ 5s\ 5p^2$, для (b) $5s\ 5p^2\ 5d$.

ТАБЛИЦА 2

Магнитные восприимчивости и эффективные магнитные моменты некоторых комплексов двухвалентного серебра

Соединение	$\chi \cdot 10^6$ на g -ион при комнатной температуре	$\mu_{эфф.}$ в магнетонах Бора	Ссылки на литературу
$AgPy_4S_2O_8$	1206—1303	1,71—1,78	129, 131, 135
$AgPhen_2S_2O_8$	1400	1,84	112
$AgDipy_2S_2O_8$	1367	1,82	129, 131
$AgDipy_3(NO_3)_2$	1851	2,12	129
$AgDipy_3(ClO_3)_2$	1789	2,08	129
$AgDipy_3(ClO_4)_2$	2155	2,29	129
$Ag_2Dipy_5(S_2O_8)_2$	1720	2,04	129
$(AgTrip_3ClO_3)ClO_3$	1434	1,85	109
Хинолинат Ag^{II}	1247	1,743	117
Цинхомеронат Ag^{II}	1232	1,742	117
Изоцинхомеронат Ag^{II}	1194	1,712	117
Лутидинат Ag^{II}	1091	1,644	117
Дипиколлинат Ag^{II}	1252	1,747	117
Никотинат Ag^{II}	1240	1,73	115
Изоникотинат Ag^{II}	1240	1,73	115
Коллидинат Ag^{II} , черный	1369	1,816	118
Коллидинат Ag^{II} , коричневый	1394	1,832	118
Пиридин-2,4,5-трикарбоксилат Ag^{II}	1225	1,73	118

Появление сильного сверхтонкого расщепления при окружении Ag^{II} отрицательными ионами было отмечено после облучения монокристаллов KCl , содержащих Ag^{109} в виде примеси ¹³⁹. Облучение привело к образованию плоского квадратного парамагнитного комплекса $AgCl_4^-$. Связывание орбитальной составляющей было почти полным в направ-

лении, перпендикулярном оси симметрии, и частичным в параллельном направлении. В табл. 2 приведены значения молярных магнитных вос-

ТАБЛИЦА 3

Главные значения g -тензора для некоторых комплексов Ag^{II}

Соединение	g_1	g_2	g_3
AgPy ₄ S ₂ O ₈	2,049	2,098	2,148
AgPhen ₂ S ₂ O ₈	2,046*	2,046*	2,168*
AgDipy ₂ S ₂ O ₈	2,032*	2,032*	2,164*
Ag ₂ Dipy ₅ (S ₂ O ₈) ₂	2,040	2,056	2,176
AgDipy ₃ (NO ₃) ₂	2,037	2,047	2,168
AgDipy ₃ (ClO ₄) ₂	2,045*	2,045*	2,169*
AgDipy ₃ (ClO ₃) ₂	2,034	2,065	2,172
Пиколинат Ag ^{II}	2,044	2,072	2,244

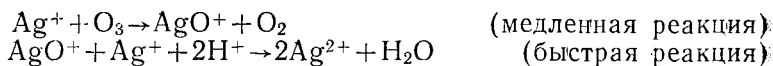
* Магнитно-симметричный комплекс $g_1=g_2=g_{\perp}$; $g_3=g_{\parallel}$.

приимчивостей и эффективных магнитных моментов некоторых комплексов двухвалентного серебра, а в табл. 3 — магнитные параметры некоторых комплексов, найденные из измерений парамагнитного резонанса¹³⁰.

V. ИОН Ag²⁺ В РАСТВОРЕ

1. Получение и химические свойства

Большинство соединений высших окислительных состояний серебра растворяется в концентрированных кислотах с образованием ионов Ag²⁺ в растворе. Аналогично, кислые растворы Ag⁺ легко окисляются до Ag²⁺ действием K₂S₂O₈, F₂ и O₃^{38, 76, 140–142}. Окисление Ag⁺ озоном в азотно-кислом растворе было изучено наиболее основательно¹⁴¹. На основании данных о скорости окисления было постулировано промежуточное образование иона Ag³⁺, согласно уравнениям

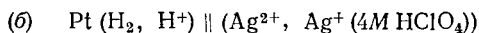
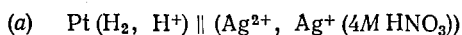


Последнее уравнение должно в действительности выражать равновесие, которое может объяснить наличие иона Ag³⁺ в осадках оксисолей серебра, например, Ag(Ag₃O₄)₂NO₃, выпадающих из таких растворов. Растворы окрашены и парамагнитны; последнее обстоятельство подтверждает присутствие в растворах двухвалентного серебра. Азотнокислые растворы — коричневые, сернокислые — зеленовато-черные²⁶, хлорнокислые и фосфорнокислые — розовые³⁷. Для магнитного момента иона серебра в азотнокислом растворе были найдены значения 1,98¹⁴² и 1,74⁴¹ магнетонов Бора. Первое из этих значений находится в хорошем согласии с величиной 1,97 магнетона, полученной из измерений парамагнитного резонанса¹³⁰.

Растворы неустойчивы при комнатной температуре (фосфорнокислый раствор при 0° сравнительно устойчив³⁷) и в течение нескольких часов восстанавливаются до одновалентного серебра. Они являются мощными окислителями: на холоду почти мгновенно окисляют перекись водорода в кислород¹⁴¹, соли двухвалентного марганца в мanganаты¹⁴¹, соли трехвалентного хрома в хроматы¹⁴³, соли трехвалентного церия в соли четырехвалентного церия^{28, 144}, соли одновалентного таллия в соли трехвалентного таллия¹⁴¹, соли ванадила в ванадаты¹⁴⁵, иодаты в

периодаты¹³, аммиак в азот и его окислы^{146–152}. На основании кинетических исследований¹⁴² было предположено, что ион Ag^{2+} координирован с анионом. С этим находится в согласии зависимость окраски растворов от аниона, а также тот факт, что при электролизе таких растворов часть серебра мигрирует к аноду¹⁵⁵. Азотнокислый раствор имеет максимум поглощения при 3900 \AA ¹³⁰, с чем в некоторой степени связана его окраска. Нейтрализация растворов, содержащих ион Ag^{2+} , приводит к осаждению AgO и различных количеств соответствующих оксисолей.

Термодинамические характеристики иона Ag^{2+} были получены из изучения элементов

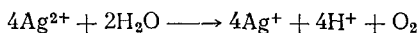


Найдены³⁹ следующие значения стандартной свободной энергии ΔF° и теплоты образования ΔH° :

$$(a) \quad \Delta F^\circ = -44,49 \text{ ккал}; \Delta H^\circ = -41,0 \text{ ккал.}$$

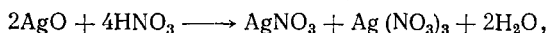
$$(б) \quad \Delta F^\circ = -46,13 \text{ ккал}; \Delta H^\circ = -41,1 \text{ ккал.}$$

Исследовалась также скорость суммарной реакции восстановления

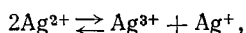


Для объяснения полученных результатов были постулированы¹⁴⁰ две независимые реакции, включающие промежуточное образование Ag^{3+} .

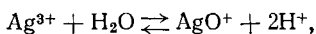
Предполагалось¹⁵⁴, что при растворении AgO в HNO_3 происходит диспропорционирование с образованием Ag^{3+} :



однако нет сомнения, что серебро в растворе находится главным образом в парамагнитном двухвалентном состоянии^{41, 130, 142}. Равновесие



сильно смещенное в левую сторону в кислом растворе, было постулировано для объяснения быстрого изотопного обмена Ag^{110} в хлорнокислом растворе¹⁵⁵. Возрастание скорости изотопного обмена с уменьшением рН можно объяснить равновесием



так как следует ожидать более быстрого обмена с AgO^+ , нежели с Ag^{3+} ³⁷.

Имеются данные об образовании Ag^{2+} в растворе при зарядке свинцовых аккумуляторов, если к раствору было прибавлено небольшое количество соли Ag^+ . Отмечено, что добавление Ag^+ приводит к уменьшению перенапряжения кислорода, в результате образования Ag^{2+} , но одновременно увеличивает скорость коррозии^{45, 156}.

2. Магнитные свойства

Исследование электронного парамагнитного резонанса Ag^{2+} в растворе при комнатной температуре¹³⁰ показало широкую линию с $g = 2,124 \pm 0,005$ и отсутствие разрешаемой сверхтонкой структуры. Это было объяснено очень малым временем спин-решеточной релаксации¹³⁰. Замороженные растворы при 770°K обладают сильной анизотропией g -фактора, что позволило вычислить главные компоненты сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и ядрами Ag^{107} и Ag^{110} .

имеющими спин $1/2$ и ядерные магнитные моменты, различающиеся, по крайней мере, на 20%. Найденные параметры следующие ¹³⁰:

$$g_{\parallel} = 2,265 \pm 0,001; \quad g_{\perp} = 2,065 \pm 0,001$$

$$A_{\parallel} = 51 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad A_{\perp} = 30,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$$

Измерения сверхтонкого расщепления с использованием чистых образцов Ag^{107} и Ag^{110} подтвердило приведенные результаты ¹³⁰. Из спектроскопических данных для Ag^{2+} ($^2D_{5/2}$ -состояние ^{157–159}) и значений магнитных параметров было рассчитано расщепление 2D -уровней ионным окружением ¹³⁰. Тетрагональный характер dsp^2 -гибридизации объясняет осевую симметрию магнитного комплекса.

3. Серебро как катализатор

Окисление персульфатами в кислом растворе сильно ускоряется ионами Ag^+ . Детальные исследования скорости окисления были проведены для случаев Cr^{3+} и NH_4^+ . Было показано, что скорость окисления изменяется с изменением концентрации персульфат-ионов ^{143, 151, 152, 160}. Изучению катализа ионами Ag^+ посвящено множество работ, но в данном обзоре будет уделено внимание только тем из них, которые относятся к собственно механизму катализа. В случае Cr^{3+} постулировано образование промежуточного соединения ^{151, 152}:

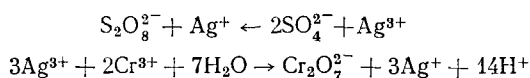
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{промежуточное соединение}$ (медленная реакция)
 $\text{промежуточное соединение} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Ag}^+$ (быстрая реакция)

Влияние pH на реакцию невелико, но влияние концентрации Ag^+ значительно. Скорость разложения $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ определяется выражением ^{143, 160}

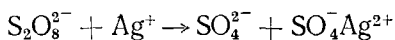
$$-\frac{d}{dt} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{Ag}^+]$$

В 0,1 N HClO_4 значение $k = 0,333 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 25° и 0,765 при 35°.

Если принять ^{143, 160}, что промежуточным соединением является ион Ag^{3+} , то реакции окисления Cr^{3+} можно выразить следующими уравнениями:



Этот механизм подтвержден аналогичным исследованием скорости окисления щавелевой кислоты персульфат-ионами в присутствии Ag^+ ¹⁶¹. В этом случае, однако, было предположено промежуточное образование Ag^{2+} в соответствии с реакцией, определяющей скорость суммарного процесса,



Предположение о промежуточном образовании Ag_3O_4 ⁹¹ вряд ли имеет достаточно оснований. Образование Ag^{3+} было положено в основу механизма окисления также и рядом других авторов ^{143, 145, 160, 162–166}. Сторонники промежуточного образования Ag^{2+} основывают свои утверждения на том факте, что бис-дипиридиларгент-ион, окисляющийся в соответствующий аргенто-ион, столь же эффективен в качестве катализатора, как и ион $\text{Ag}^{+42, 167}$. Это, однако, не является достаточным основанием для полного уничтожения гипотезы об образовании трехвалентного

серебра¹⁵⁴. Если концентрация промежуточно образующегося иона серебра достаточно велика, то равновесие



сдвинуто в левую сторону, так как процесс окисления протекает в кислой среде. Следует отметить, что при окислении 8-оксихинолина персульфатом калия в присутствии довольно высоких концентраций AgNO_3 автору не удалось обнаружить парамагнитного резонансного поглощения, которое может быть приписано Ag^{2+} , после замораживания растворов при 77° К. С другой стороны, во всех случаях наблюдалось сильное поглощение неидентифицированного свободного радикала¹³⁰. Эти результаты говорят в пользу предположения об образовании Ag^{3+} в качестве основного промежуточного продукта реакций окисления, хотя отсутствие наблюдаемого резонансного поглощения можно объяснить малой концентрацией Ag^{2+} (меньше 10^{13} ионов в 1 см³ раствора). Для внесения ясности в этот вопрос необходимы дальнейшие исследования.

VI. СОЕДИНЕНИЯ СО ФТОРОМ

1. Введение

Поведение серебра по отношению к фтору необычно. Кроме полуметаллического соединения Ag_2F , структура которого основательно изучена¹⁶⁸, известно несколько соединений Ag^{II} и Ag^{III} . Среди них следует отметить AgF_2 , обладающий интересным свойством — ферромагнетизмом ниже 163° К.

А. Фторид двухвалентного серебра

1. Получение и химические свойства

Соединение, образующееся в результате обработки тонко измельченного свежеполученного и высушенного при 110° AgCl газообразным фтором при 200°, имеет формулу AgF_2 и представляет собой аморфное черное вещество, сильно гигроскопичное и энергично реагирующее с водой^{169–171}. При действии влаги воздуха AgF_2 разлагается и может использоваться в качестве фторирующего агента. AgF_2 плавится при 690° и устойчив до 700° в атмосфере фтора¹⁷². Теплота образования AgF_2 из элементов составляет $84,5 \pm 1,2$ ккал/моль¹⁷². Фторирование металлического серебра газообразным фтором¹⁷³ и AgCl действием ClF_3 ¹⁷⁴ приводит к образованию желтой модификации AgF_2 . Кристаллические модификации AgF_2 неизвестны, однако предположено⁴⁰, что AgF_2 должен был бы иметь структуру рутила¹⁷⁵ по аналогии с CuF_2 . Подобные же соображения, но основанные на аналогии с CdF_2 , говорят в пользу структуры флюорита³⁷.

2. Магнитные свойства

Известные парамагнитные соединения серебра, как правило, магнитно разбавлены^{134, 176}. Действительно, соединения двухвалентного серебра имеют восприимчивость, близкую к величине $1200 \cdot 10^{-6}$ единиц на *g*-ион и соответствующую только спиновой составляющей, при почти полном связывании орбитальной составляющей. В отличие от этих соединений, восприимчивость AgF_2 при комнатной температуре равна $440 \cdot 10^{-6}$ единиц на *g*-ион¹⁷⁷, т. е. составляет всего лишь около одной трети величины, ожидаемой для магнитно разбавленных соединений. В этом соединении проявляются обменные эффекты, обуславливающие появление ферро-

магнетизма¹⁷⁷ ниже отчетливой точки Кюри, равной 110°. Плотность AgF_2 составляет 4,57—4,58 г/см³. Эта величина, возможно, объясняет возникновение ферромагнетизма при низкой температуре в соответствии со слэйтеровским отношением D/r ¹⁷⁸, где D — расстояние между соседними атомами, а r — радиус орбиты, на которой находится нескомпенсированный спин. Возникновение ферромагнетизма при этом возможно только в том случае, когда D/r не на много больше, чем 3. Поскольку рассматриваемое соединение аморфно, то маловероятно, что значение D может иметь какой-либо определенный смысл в этом случае.

Б. Фториды трехвалентного серебра

1. Получение и химические свойства

Соединение AgF_3 неизвестно, но соединения типа KAgF_4 были получены и был установлен¹⁷⁹ их диамагнетизм. Диамагнетизм соединений трехвалентного серебра можно объяснить гибридизацией с участием d -орбит, по всей вероятности, dsp^2 -гибридизацией. KAgF_4 получен обработкой фтором эквимольной смеси AgNO_3 и KCl или KNO_3 при 200—400° в виде желтого соединения, темнеющего в атмосфере фтора при повышении температуры. Сообщено также о получении CsAgF_4 и BaAgF_5 ¹⁸⁰. Эти комплексные фториды очень неустойчивы, энергично реагируют с водой и разлагаются влагой воздуха. При нагревании до 200° BaAgF_5 разлагается с образованием более устойчивого BaAgF_4 ¹⁸⁰, магнитные свойства которого не исследовались. Соединения MAgF_4 , где $M = \text{K}, \text{Cs}$ ¹⁸⁰, подобны соединениям золота MAuF_4 , где $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ¹⁸¹. Дебаегранмы обеих групп соединений были получены, но оказались слишком сложными и расшифрованы не были¹⁸¹. Сообщалось также о соединениях Cs_2AgF_6 и Cs_2AuF_6 . На основании их дебаегранм, очень сходных с дебаегранмами MAgF_4 , было предположено, что соединения K_2AgF_6 , Cs_2AgF_6 и Cs_2AuF_6 представляют собой смеси соответствующих MAgF_6 (или MAuF_6) с AgF_2 (или AuF_2)¹⁸⁰.

VII. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

Введение

Несмотря на то, что имеются данные¹⁴⁶ об образовании окисла Ag_2O_3 при аутооксидации $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии Ag^+ , нельзя считать, что такой окисел может быть получен при обычных условиях. Однако состояние Ag^{III} стабилизируется координацией с некоторыми азотсодержащими органическими основаниями и тремя неорганическими анионами: фторидом, периодатом и теллуратом. Соединения типа MAgF_4 были рассмотрены в предыдущем разделе.

А. Неорганические комплексы

1. Получение и свойства

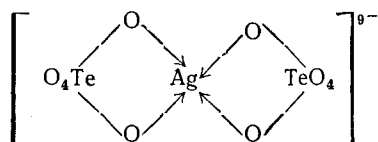
Периодаты трехвалентных серебра¹⁸² и меди¹⁸³ были получены в виде кристаллических диамагнитных веществ. Соединения серебра имели формулу $\text{M}_7\text{Ag}(\text{JO}_6)_2$, где M — щелочной металл или водород. Диамагнетизм соединений был объяснен dsp^2 -гибридизацией, как в случае тетравалентного иона $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ¹⁸⁴. Были получены также соединения, в которых щелочной металл частично заменен на водород, содержащие несколько молекул гидратной воды¹⁸⁴. В чистом виде были выделены $\text{K}_6\text{HAg}(\text{JO}_6)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_7\text{Ag}(\text{JO}_6)_2 \cdot \text{KOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KHNa}_5\text{Ag}(\text{JO}_6)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNa}_6\text{Ag}(\text{JO}_6)_2 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁸⁴. Эти соединения

имеют коричневую окраску, более темную, чем соединения Au^{III} и более светлую, чем соединения Cu^{III} . Периодаты Ag^{III} менее устойчивы, чем соответствующие соединения Au^{III} и более устойчивы, чем периодаты Cu^{III} . Они получают при окислении Ag_2O кипящим раствором KOH или NaOH и KJO_4 .

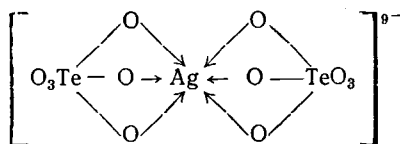
Теллулаты Ag^{III} и Cu^{III} были впервые получены при исследовании отделения теллура от тяжелых металлов¹⁸⁵. Последующие исследования дали возможность установить для соединений серебра общую формулу $\text{H}_x\text{M}_{9-x}\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где M — щелочной металл¹⁸⁶. Эти соединения образуются при окислении Ag^+ персульфат-ионом в присутствии TeO_2 и гидроокиси щелочного металла. Окисление действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ смеси Ag_2SO_4 , TeO_2 и NaOH в кипящей воде дало, например, соединения $\text{Na}_6\text{H}_3\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Такие соединения, как $\text{H}_x\text{M}_{7-x}\text{Ag}(\text{JO}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_x\text{M}_{9-x}\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не обязательно являются дальтонидами. Этот вопрос нуждается в дальнейшем освещении.

Структуры обоих типов комплексов Ag^{III} неизвестны. В соответствии с диамагнетизмом этих соединений, было предположено, что ион серебра в них координирован с двумя атомами кислорода каждого из анионов^{184, 186}. Если это так, то структурная формула имеет вид



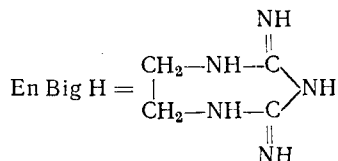
Однако из пространственных соображений возможна и конфигурация, обусловленная $4d5s5p^35d$ -гибридизацией:



Б. Органические комплексы

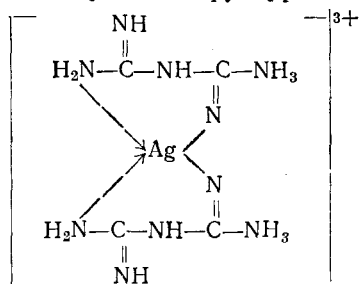
1. Получение и свойства

Координация с этилендибигуанидом в значительной степени упрочняет трехвалентное состояние серебра¹⁸⁷. Известно соединение с этиленбигуанидом

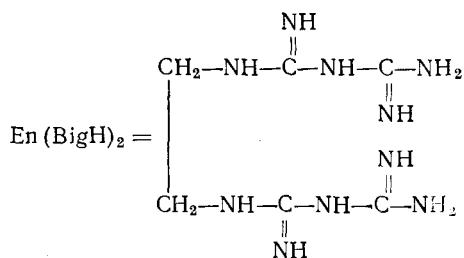


состава $\text{Ag}(\text{En BigH})_2\text{X}_3$, где $\text{X} = \text{SO}_4$, NO_3 , ClO_4 или OH ¹⁸⁸. К сожалению, больше никаких сведений об этом комплексе не сообщалось. Попытки стабилизировать Ag^{III} координацией с простым бигуанидом $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5$ до недавнего времени не дали результатов⁶. Окисление действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ холодного водного раствора смеси бигуанидсульфата и AgNO_3 при pH 6,5—7,0

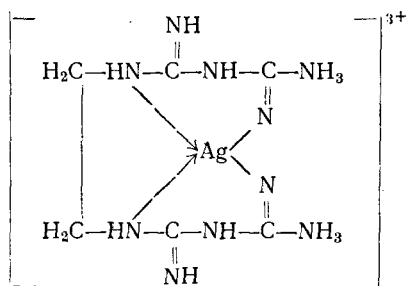
привело к получению умеренно растворимых коричневых кристаллов $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Обработкой 1 N азотной кислотой это соединение можно превратить в $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2(\text{NO}_3)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁶. Для комплексного катиона предложена следующая структура:



Комплексы Ag^{III} с этилендибигуанидом¹⁸⁷ имеют общую формулу $\text{AgEn}(\text{BigH})_2\text{X}_3$, где $\text{X} = \text{HSO}_4, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$ или OH , а

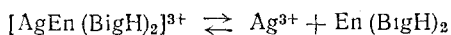


Для комплексного катиона предложена формула⁶



Молекулярная электропроводность равна $518 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20° , что соответствует трижды положительному комплексному катиону¹⁸⁷.

Устойчивость этого комплексного катиона в разбавленном азотно-кислом растворе была определена из значения константы равновесия реакции между комплексом и водородным ионом и константы кислотной диссоциации этилендибигуанида. Константа равновесия была выведена из значений pH и концентраций Ag^{3+} ; последние были найдены путем измерения окислительно-восстановительного потенциала $E(\text{Ag}^{3+}/\text{Ag}^+)$. Для реакции диссоциации комплекса



найденно значение $\text{pK} = 52,16$ при 32° ¹⁸⁹.

Изучалась также скорость разложения этилендибигуаниднитрата Ag^{III} в зависимости от pH при 25, 35 и 45° 190.

Этилендибигуаниднитрат и -сульфат Ag^{III} показывают широкую полосу поглощения в растворе, простирающуюся от 3000 до 3700 Å⁶.

Все рассмотренные соединения диамагнитны. До настоящего времени не было сообщений о комплексах двухвалентного серебра с бигуанидом. Окисление всегда дает сразу трехвалентное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Bailar, мл., *The Chemistry of Coordination Compounds*, Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y., 1956.
2. J. Kleinberg, *Unfamiliar Oxidation States and Their Stabilization*, University of Kansas Press, Lawrence, 1950, стр. 61—73.
3. J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longmans, London, Vol. II, 1922.
4. T. Moeller, *Inorganic Chemistry; An Advanced Text-book*, John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1953, стр. 825.
5. H. V. Sidgwick, *The Chemical Elements and Their Compounds*, Vol. I, Oxford Press, New York, N. Y., 1950.
6. P. Ray, D. Sen, *Chemistry of Bi- and Tripositive Silver*, National Institute of Sciences of India, 1960.
7. J. C. Bailar, мл., *J. Chem. Educ.*, **21**, 523 (1944).
8. K. D. Bowers, J. Owen, *Rep. Progress Phys.*, **18**, 304 (1955).
9. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham, 1952.
10. J. Schiel, *Lieb. Ann.*, **132**, 322 (1864).
11. F. Wohler, Там же, **146**, 264 (1868).
12. G. A. Barbieri, *Atti accad. Lincei* (5), **16**, 11, 72 (1907).
13. G. A. Barbieri, *Ber.*, **60**, 2424 (1927).
14. J. A. McMillan, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **13**, 28 (1960).
15. J. A. McMillan, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1072 (1959).
16. J. A. McMillan, Там же, **106**, 1078 (1959).
17. G. A. Barbieri, T. Labianca, *Atti R. accad. Lincei*, **16**, 88 (1954).
18. J. J. Lingane, D. G. Davis, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 201 (1956).
19. M. Tanaka, *Bull. Soc. Chem. Soc. Japan*, **26**, 299 (1953).
20. P. L. Howard, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 200C (1952).
21. J. Z. de Boer, van J. Ormondt, *Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids*, Gothenburg, 1952, стр. 557; *C. A.*, **18**, 119668f (1954).
22. L. Cramer, *Koll.-Ztschr.*, **2**, 171 (1907).
23. R. N. Hammer, J. Kleinberg, *Inorg. Syntheses*, **4**, 12 (1953).
24. F. Jirsa, *Ztschr. anorg. Chem.*, **158**, 55 (1926).
25. E. Mulder, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **17**, 129 (1898).
26. E. R. Walson, *J. Chem. Soc.*, **89**, 578 (1906).
27. W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge, University Press, New York, N. Y., 1954.
28. G. A. Barbieri, *Atti accad. Lincei* (5), **15**, 1, 508 (1906).
29. R. L. Dutta, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 95 (1955).
30. W. S. Graff, H. H. Stadelmaier, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 446 (1958).
31. P. Jones, H. Thirsk, W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1003 (1956).
32. G. M. Schwab, G. Hartmann, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **281**, 183 (1955).
33. T. P. Dirkse, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 859 (1960).
34. H. P. Gregor, N. Nakajima, D. H. Gold, E. M. Loebl, G. K. Hoeschele, R. Gogan, *Final Report*, August 31, 1954, Contract No. Nobs-6283, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn — New York.
35. J. A. McMillan, *Acta Cryst.*, **7**, 640 (1954).
36. T. P. Dirkse, B. Wiers, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 284 (1959).
37. J. A. McMillan, Неопубликованные данные.
38. A. A. Noyes, D. De Vault, C. D. Coryell, T. J. Deahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1326 (1937).
39. J. F. Bonk, A. B. Garrett, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 612 (1959).
40. F. Jirsa, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **14**, 451 (1949).
41. А. Б. Нейдинг, И. А. Казарновский, *ДАН*, **78**, 713 (1951).
42. A. Malaguti, *Ann. Chim. (Rome)*, **41**, 241 (1955).
43. C. A. Mass, J. A. McMillan, *Estudio Quimico y Cristalografico de los Productos de la Oxidacion Anodica de la Plata*, Thesis, Facultad de Ciencias, Buenos Aires, Argentina, 1946.
44. R. L. Dutta, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 191 (1955).

45. J. J. Lamder, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 289 (1958).
46. F. Jirsa, J. Jellinek, J. Srbek, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **158**, 33 (1926).
47. G. A. Barbieri, A. Malaguti, *Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Classe sci. fis. mat. e nat.*, **8**, 619 (1950); *C. A.*, **45**, 55e (1951).
48. R. L. Dutta, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 193 (1955).
49. G. R. Levi, A. Quilico, *Gazz. chim. ital.*, **54**, 598 (1924).
50. G. Tunell, E. Posnjak, C. S. Ksanda, *Ztschr. Krist.*, **90**, 120 (1935).
51. V. Scatturin, P. L. Bellon, R. Zannetti, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **8**, 462 (1958).
52. P. Jones, H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 732 (1954).
53. B. Stehlik, P. Weindenthaler, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **24**, 1416 (1959).
54. B. Stehlik, P. Weindenthaler, *Там же*, **24**, 1581 (1959).
55. H. Braekken, *Kgl. Norske Videnskab. Selskab. Fahr.*, **7**, 143 (1935); *C. A.*, **29**, 4647 (5) (1935).
56. C. M. Harris, R. L. Martin, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 259.
57. P. Niggle, *Ztschr. Krist.*, **57**, 252 (1922).
58. V. Scatturin, P. Bellon, A. J. Saklind, *Ricerca Sci.*, **30**, 1034 (1960).
59. L. Helmholtz, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 354 (1942).
60. A. P. Rollet, *C. r.*, **186**, 748 (1928).
61. A. P. Rollet, *Ann. Chim.* (10), **13**, 137 (1930).
62. H. Andre, *Bull. soc. Franc. elec.* (6), **1**, 132 (1941).
63. *Science*, **130**, 195 (1959).
64. T. P. Dirkse, C. Postmus, R. Vandenbosch, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6022 (1954).
65. P. Delahay, M. Pourbaix, P. van Rysselberghe, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 65 (1951).
66. T. P. Dirkse, *Там же*, **106**, 920 (1959).
67. B. D. Cahen, J. B. Ockerman, R. F. Amlie, P. Rüetschi, *Там же*, **107**, 725 (1960).
68. J. A. Denison, *Trans. Electrochem. Soc.*, **90**, 387 (1946).
69. R. Luther, F. Pokorny, *Ztschr. anorg. Chem.*, **57**, 309 (1908).
70. T. P. Dirkse, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 920 (1959).
71. T. P. Dirkse, L. A. van der Lugt, *Techn. Report No. 4 on Contract No. Nonr-1682 (01)*, June 30, 1957, Calvin College, Grand Rapids, Michigan.
72. T. P. Dirkse, G. J. Werkema, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 88 (1959).
73. A. Hickling, D. Taylor, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 277 (1947).
74. M. le Blanc, H. Sachse, *Physik. Ztschr.*, **32**, 887 (1931).
75. T. P. Dirkse, F. de Haan, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 311 (1958).
76. A. A. Noyes, A. Kossiakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1238 (1935).
77. F. Jirsa, J. Jellinek, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **148**, 130 (1925).
78. F. Jirsa, J. Jellinek, *Там же*, **158**, 61 (1926).
79. В. И. Веселовский, *ЖФХ*, **22**, 1302 (1948).
80. J. Babrovsky, B. Kuzma, *Ztschr. Electrochem.*, **14**, 196 (1908).
81. M. Brown, *J. Phys. Chem.*, **20**, 680 (1916).
82. F. Fichter, A. Golbach, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 99 (1930).
83. N. W. Fisher, *Kastner's Archiv.*, **16**, 215 (1842).
84. F. Jirsa, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **148**, 130 (1925).
85. E. Mulder, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **16**, 57 (1897).
86. E. Mulder, J. Hering, *Там же*, **151**, 236 (1896).
87. М. С. Сканава-Григорьева, Н. Л. Шиманович, *ЖФХ*, **24**, 1490 (1954).
88. A. N. Karpana, E. R. Talaty, *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 413 (1951).
89. S. Tanatar, *Ztschr. anorg. Chem.*, **28**, 331 (1901).
90. P. C. Austin, *J. Chem. Soc.*, **99**, 262 (1911).
91. G. J. Higson, *Там же*, **119**, 331 (1921).
92. F. Jirsa, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **14**, 445 (1949); *C. A.*, **44**, 5243d (1950).
93. E. Mulder, J. Heringa, *J. Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **151**, 236 (1899).
94. E. Mulder, *Там же*, **19**, 115 (1900).
95. J. W. Ritter, *Gehlen's Jour.*, **3**, 561 (1804).
96. O. Sulc, *Ztschr. anorg. Chem.*, **12**, 89 (1896).
97. E. Mulder, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **22**, 405 (1903).
98. O. Sulc, *Ztschr. anorg. Chem.*, **24**, 305 (1900).
99. F. Mahla, *Liebig's Ann.*, **82**, 289 (1852).
100. З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, *ЖФХ*, **22**, 1284 (1948).
101. H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinie, *Nat. Bur. Standards, Circ.* **539**, Vol. IV, 1955.
102. Г. Е. Бокий, Н. Н. Смирнова, *ДАН*, **91**, 821 (1953).
103. D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2083 (1953).
104. C. Zener, *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1950).
105. C. Zener, *Там же*, **82**, 403 (1951).

106. R. S. Nyholm, *Quart. Revs.*, **7**, 392 (1953).
107. L. Helmholtz, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 886 (1947).
108. J. W. Mellor, *Chem. Rev.*, **33**, 137 (1943).
109. G. T. Morgan, S. Sugden, *Nature*, **128**, 31 (1931).
110. E. Scrocco, G. Marmani, P. Mironi, *Bull. Sci. Facolta Chim. Ind. Bologna*, **8**, 119 (1950).
111. G. A. Barbieri, *Gazz. chim. ital.*, **42**, № 11, 7 (1912).
112. G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2395.
113. G. T. Morgan, F. H. Burstall, *Там же*, **1937**, 1649.
114. W. Hieber, O. Mühlbauer, *Ber.*, **61**, 2149 (1928).
115. B. Banerjee, P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 503 (1956).
116. G. A. Barbieri, *Atti R. Accad. Lincei*, VI, **17**, 1078 (1933).
117. B. Banerjee, P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 207 (1957).
118. B. Banerjee, P. Ray, *Там же*, **34**, 859 (1957).
119. G. A. Barbieri, *Atti R. Accad. Lincei*, VI, **16**, 44 (1932).
120. A. Malaguti, T. Labianes, *Gazz. chim. ital.*, **81**, 979 (1937).
121. Y. Nakatzuka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 45 (1936).
122. B. P. Block, J. C. Bailar, D. W. Peace, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4971 (1951).
123. E. G. Cox, W. Wardlow, K. C. Webster, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 775.
124. D. M. Chakravarty, B. Banerjee, *Indian J. Phys.*, **29**, 357 (1955).
125. A. Burada, *An. Sci. Univ. Jassy*, **20**, 71 (1935); *C. A.*, **30**, 2129 (6) (1936).
126. E. Scrocco, M. Ragazzini, *R. C. Accad. Lincei*, **16**, 489 (1954).
127. K. Sone, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **70**, 63 (1949).
128. A. Burada, *An. Sci. Univ. Jassy*, **20**, 71 (1935); *C. A.*, **30**, 2129 (6) (1936).
129. S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 161.
130. J. A. McMillan, B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1698 (1961).
131. L. Capatos, N. Perakis, *C. r.*, **202**, 1773 (1936).
132. N. Perakis, L. Capatos, *J. phys. radium*, **9**, 27 (1928).
133. N. Perakis, L. Capatos, *Там же*, **10**, 234 (1939).
134. J. A. McMillan, B. Smaller, *J. Chem. Phys.*, **35**, 763 (1961).
135. W. Klemm, *Ztschr. anorg. Chem.*, **201**, 32 (1931).
136. H. M. Gijsman, H. J. Gerritsen, J. van der J. Handel, *Physica*, **20**, 15 (1954).
137. K. D. Bowers, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **66A**, 666 (1953).
138. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 332.
139. P. Yuster, W. Hayes, частное сообщение.
140. A. A. Noyes, C. D. Coryell, F. Stitt, A. Kossiakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1316 (1937).
141. A. A. Noyes, J. L. Hoard, K. S. Pitzer, *Там же*, **57**, 1221 (1935).
142. A. A. Noyes, K. S. Pitzer, C. L. Dunn, *Там же*, **57**, 1229 (1935).
143. D. M. Yost, *Там же*, **48**, 152 (1926).
144. G. A. Barbieri, *Ber.*, **40**, 3371 (1907).
145. D. M. Yost, W. H. Claussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3349 (1931).
146. P. C. Carman, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 566 (1934).
147. C. V. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2689 (1927).
148. C. V. King, *Там же*, **50**, 2080 (1928).
149. C. V. King, *Там же*, **50**, 2089 (1928).
150. C. V. King, *Там же*, **52**, 1493 (1930).
151. H. Marshall, *J. Soc. Chem. Ind.*, **16**, 396 (1907).
152. H. Marshall, J. K. H. Inglis, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, **24**, 88 (1902).
153. H. C. P. Weber, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **32**, 391 (1917).
154. G. A. Barbieri, *Atti R. Accad. Lincei*, VI, **13**, 882 (1931).
155. B. M. Gordon, A. C. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 273 (1958).
156. J. E. Schaefer, H. R. Karas, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 761 (1958).
157. R. C. Gibbs, H. E. White, *Phys. Rev.*, **32**, 318 (1928).
158. R. C. Gibbs, H. E. White, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 559 (1928).
159. W. P. Gilbert, *Phys. Rev.*, **48**, 338 (1935).
160. D. M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 374 (1926).
161. R. S. Bhakuh, S. P. Srivastava, *Ztschr. physik. Chem.*, **210**, 246 (1959).
162. E. Bekier, S. W. Kijorovski, *Roczniki Chem.*, **14**, 1004 (1934), *C. A.*, **29**, 6129 (9) (1935).
163. E. Bekier, S. W. Kijorovski, *Roczniki Chem.*, **15**, 136 (1935), *C. A.*, **30**, 3306 (3) (1936).
164. A. D. Dekker, H. A. Levy, D. M. Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2129 (1937).
165. Y. K. Gupta, S. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 483 (1958).
166. Y. K. Gupta, S. Ghosh, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **9**, 178 (1959).
167. C. E. H. Bawn, D. Margerison, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 925 (1955).
168. H. Terrey, H. Diamond, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2820.
169. M. S. Ebert, E. L. Rodowskas, J. C. W. Frazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3056 (1935).

170. H. F. Priest, *Inorg. syntheses*, **3**, 176 (1950).
171. O. Ruff, M. Giese, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **219**, 143 (1934).
172. H. von Wartenberg, Там же, **242**, 406 (1939).
173. H. Jockusch, *Naturwiss.*, **22**, 561 (1934).
174. E. G. Rochow, I. J. Kukin, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1615 (1952).
175. F. A. Cotton, *Progress Inorg. Chem.*, **2**, 197 (1960).
176. П. Селвуд, Магнетохимия, Изд. 2, Москва, ИЛ, 1958.
177. E. Gruner, W. Klemm, *Naturwiss.*, **25**, 59 (1937).
178. L. F. Bates, *Modern Magnetism*, Cambridge Press, New York, N. Y., 1951, 3rd Edition, стр. 282.
179. W. Klemm, *Angew. Chem.*, **66**, 468 (1954).
180. R. Норре, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **292**, 28 (1957).
181. R. Норре, W. Klemm, Там же, **268**, 364 (1952).
182. L. Malaprade, *C. r.*, **210**, 504 (1940).
183. L. Malaprade, *C. r.*, **204**, 979 (1937).
184. L. Malatesta, *Gazz. chim. ital.*, **71**, 467 (1941).
185. B. Brauner, B. Kuzma, *Ber.*, **43**, 3362 (1907).
186. L. Malatesta, *Gazz. chim. ital.*, **71**, 580 (1941).
187. P. Ray, N. C. Chakravarty, *J. Indian Chem. Soc.*, **21**, 47 (1944).
188. P. Ray, *Nature*, **151**, 643 (1943).
189. D. Sen, N. N. Ghosh, P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 621 (1950).
190. D. Sen, P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 519 (1953).
191. N. Elliot, *J. Chem. Phys.*, **2**, 419 (1934).
192. H. L. Johnston, F. Cuta, A. B. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2311 (1933).
193. R. Lukes, M. Jurecej, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **13**, 131 (1948).
194. E. Scrocco, G. R. Marmani, *R. C. Accad. Lincei*, **16**, 637 (1954).
-