

# Благородные металлы.

**БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ —**  
**МЕТАЛЛЫ, НЕ ПОДВЕРЖЕННЫЕ КОРРОЗИИ И**  
**ОКИСЛЕНИЮ, ЧТО ОТЛИЧАЕТ ИХ ОТ**  
**БОЛЬШИНСТВА МЕТАЛЛОВ. ВСЕ ОНИ**  
**ЯВЛЯЮТСЯ ТАКЖЕ ДРАГОЦЕННЫМИ**  
**МЕТАЛЛАМИ, БЛАГОДАРЯ ИХ РЕДКОСТИ.**  
***ОСНОВНЫЕ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ —***  
**ЗОЛОТО, СЕРЕБРО, А ТАКЖЕ ПЛАТИНА И**  
**ОСТАЛЬНЫЕ 5 МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ**  
**ГРУППЫ — (РУТЕНИЙ, РОДИЙ, ПАЛЛАДИЙ,**  
**ОСМИЙ, ИРИДИЙ).**

# История

- Название **благородные металлы** они получили благодаря высокой химической стойкости (практически не окисляются на воздухе) и **блеску** в изделиях. Золото, серебро и чистая платина обладают высокой пластичностью, а металлы платиновой группы, к тому же — очень высокой тугоплавкостью.
- **Древнейшее время**
- Самородное **золото** и **серебро** известны человечеству несколько тысячелетий; об этом свидетельствуют изделия, найденные в древних захоронениях, и примитивные горные выработки, сохранившиеся до наших дней. В древности основными центрами добычи благородных металлов были **Верхний Египет**, **Нубия**, **Испания**, **Колхида (Кавказ)**; имеются сведения о добыче и в Центральной, в Южной **Америке**, в Азии (**Индия**, **Алтай**, **Казахстан**, **Китай**). На территории **России** золото добывали уже во 2-3-м тысячелетии до н. э. (см. **чудские работы**). Из россыпей металлы извлекали промывкой песка на шкурах животных с подстриженной шерстью (для улавливания крупинок золота), а также при помощи примитивных **желобов**, **лотков** и **ковшей**. Из руд металлы добывали нагреванием породы до растрескивания с последующими дроблением глыб в каменных **ступях**, истиранием **жерновами** и промывкой. Разделение по крупности проводили на ситах. В Древнем Египте был известен способ разделения сплавов золота и серебра **кислотами**, выделение золота и серебра из свинцового сплава **купелированием**, извлечение золота путем **амальгамирования ртутью**, или сбор частиц с помощью жировой поверхности (**Древняя Греция**). Купелирование осуществляли в глиняных **тиглях**, куда добавляли **свинец**, **поваренную соль**, **олово** и **отруби**.
- В **XI—VI веках до н. э.** серебро добывали в **Испании** в долинах рек **Тахо**, **Дуэро**, **Миньо** и **Гуадьяро**. В **VI—IV** веках до н. э. начались разработки коренных и россыпных месторождений золота в **Трансильвании** и **Западных Карпатах**.
- **Добыча в Средние века**
- В Средние века (вплоть до **XVIII века**) добывали преимущественно **серебро**, добыча золота снизилась из-за исчерпания доступных источников. С **XVI века** испанцы начинают разработку благородных металлов на территории **Южной Америки**: с **1532** — в **Перу** и **Чили**, а с **1537** — в **Новой Гранаде** (современная **Колумбия**). В **Боливии** в **1545** началась разработка «серебряной горы» **Потоси**. В **1577** были обнаружены золотоносные россыпи в **Бразилии**. К середине **XVI века** в Америке добывали золота и серебра **в 5 раз больше** чем в **Европе** до открытия **Нового Света**.

# Открытие платины.

- В 1-й половине XVI века испанские колонизаторы обратили внимание на неплавкий тяжелый белый металл, встречающийся попутно с золотом в россыпях Новой Гранады. По внешнему сходству с серебром (исп. plata) они дали ему уменьшительное название «платина» (исп. platina), буквально — «серебришко». Платина была известна ещё в древности, самородки этого металла находили вместе с золотом и называли их «белым золотом» (Древний Египет, Испания, Абиссиния), «лягушачьим золотом» (остров Борнео) и т. д. Из-за того что платину использовали для махинаций с золотом, был издан правительственный декрет, предписывающий выбрасывать ее в море. Первое научное описание платины сделал Уотсон в 1741 в связи с началом её добычи в промышленных масштабах в Колумбии (1735).
- **Открытие палладия, родия, иридия, осмия и рутения**
- В 1803 английский учёный У. Х. Волластон открыл палладий и родий, а в 1804 английский учёный С. Теннант открыл иридий и осмий. В 1808 русский учёный А. Снядицкий, исследуя платиновую руду, привезенную из Южной Америки, извлек новый химический элемент, названный им вестием. В 1844 профессор Казанского университета К. К. Клаус всесторонне изучил этот элемент и назвал его в честь России рутением.

# Распространение в природе и добыча.

- Добыча благородных металлов в [России](#) началась в [XVII веке](#) в [Забайкалье](#) с разработки [серебряных](#) руд, которая велась подземным способом. Первое письменное упоминание о добыче [золота](#) из [россыпей Урала](#) относится к [1669](#) (летопись Долматовского монастыря). Одно из первых месторождений золота в России было открыто в [Карелии](#) в [1737](#); его разработка относится к [1745](#). Началом золотого промысла на Урале принято считать 1745, когда [Е. Марков](#) открыл [Берёзовское рудное месторождение](#). В [1819](#) в россыпных месторождениях золота на Урале был обнаружен «новый сибирский металл» ([платина](#)). В [1824](#) на восточном склоне Уральских гор найдена богатая россыпь платины с золотом и заложен первый в России и Европе платиновый [прииск](#). Позднее [К. П. Голляховским](#) и др. открыта [Исовская](#) система золото-платиновых россыпей, получившая мировую известность. В [1828](#) русский учёный [В. В. Любарский](#) опубликовал работы о первом в мире коренном месторождении платины, обнаруженном у [Главного Уральского хребта](#). 95 % платины до [1915 года](#) в основном добывали из россыпей, остальное количество получали при электролитическом [рафинировании](#) меди и золота.
- Для извлечения благородных металлов из россыпных месторождений в [XIX веке](#) создаются многочисленные конструкции золотоизвлекательных машин (например, [бутара](#), [вашгерд](#)). С 1-й половины XIX века на уральских приисках широко применялась буторная разработка. В 30-х гг. XIX века на приисках воду для размыва пород россыпей подавали под напором. Дальнейшее совершенствование этого способа привело к созданию [водобоев](#) — прототипов [гидромонитора](#). В [1867](#) А. П. Чаусов около озера [Байкал](#) впервые осуществил гидравлическую разработку россыпи; позднее ([1888](#)) этот способ был применен Е. А. Черкасовым в долине реки [Чебалсук](#) в [Абаканской](#) тайге. В начале XIX века для добычи золота и платины из обводнённых россыпей применили [землечерпалки](#), а в [1870](#) в Новой Зеландии для этой цели — [драгу](#).
- Начиная со 2-й половины XIX века глубокие россыпи в России разрабатываются подземным способом, а в 90-х гг. XIX века внедряются [экскаваторы](#) и [скреперы](#).
- В [1767](#) [Ф. Бакунин](#) в России впервые применил плавку серебряных руд с использованием [шлаков](#) в качестве [флюсов](#). В работах [шведского](#) химика [К. В. Шееле](#) ([1772](#)) содержалось указание на переход золота в [раствор](#) при действии [цианистых](#) соединений. В [1843](#) русский учёный [П. Р. Багратион](#) опубликовал труд о растворении золота и серебра в водных растворах [цианистых](#) солей в присутствии [кислорода](#) и окислителей, заложив основы [гидрометаллургии](#) золота.

# Технология металлической платины.

- Очистка и обработка платины затруднялась высокой температурой её плавления (1773,5 °С). В 1-й половине [XIX века](#) [А. А. Мусин-Пушкин](#) получил ковкую **платину** прокаливанием её амальгамы. В [1827](#) русские учёные [П. Г. Соболевский](#) и [В. В. Любарский](#) предложили новый способ очистки сырой платины, положивший начало [порошковой металлургии](#). В течение года этим способом было очищено впервые в мире около 800 кг платины, то есть осуществлена переработка платины в больших масштабах. В [1859](#) французские учёные [А. Э. Сент-Клер Девиль](#) и [А. Дебре](#) впервые выплавили платину в печи в кислородно-водородном пламени. Первые работы по электролизу золота относятся к [1863](#), в производство этот метод введён в 80-х гг. [XIX века](#).
- **Цианистый процесс**
- Кроме амальгамации, в [1886](#) впервые в России было осуществлено извлечение **золота** из руд хлорированием ([Кочкарский рудник](#) на [Урале](#)). В 1896 году на том же руднике пущен первый в России завод по извлечению золота [цианированием](#) (первый такой завод построен в [Йоханнесбурге](#) ([Южная Африка](#)) в [1890](#)). Вскоре цианистый процесс применили для извлечения серебра из руд.
- В [1887—1888](#) в Англии [Дж. С. Мак-Артур](#) и братья [Р. и У. Форрест](#) получили [патенты](#) на способы извлечения **золота** из руд обработкой их разбавленными щелочными цианистыми растворами и осаждения золота из этих растворов цинковой стружкой. В [1893](#) проведено осаждение золота [электролизом](#), в [1894](#) — цинковой пылью. В [СССР](#) золото добывают в основном из россыпей; за рубежом около 90 % золота — из рудных месторождений.
- По эффективности добычи благородных металлов из россыпей лучшим является [дражный способ](#), менее экономичны скреперно-бульдозерный и гидравлический. Подземная разработка россыпей почти в 1,5 раза дороже дражного способа; в СССР её применяют на глубоких россыпях в долинах рр. [Лены](#) и [Колымы](#). Серебро добывают главным образом из рудных месторождений. Оно встречается в основном в свинцово-цинковых месторождениях, дающих ежегодно около 50 % всего добываемого **серебра**; из медных руд получают 15 %, из золотых 10 % серебра; около 25 % добычи серебра приходится на серебряные жильные месторождения. Значительную часть платиновых металлов извлекают из медно-никелевых руд. Платину и металлы её группы выплавляют вместе с медью и никелем, и при очистке последних электролизом они остаются в [шламе](#).

# Гидрометаллургия.

- Для извлечения благородных металлов широко пользуются методами [гидрометаллургии](#), часто комбинируемыми с обогащением. Гравитационное обогащение благородных металлов позволяет выделять крупные частицы металла. Его дополняют цианирование и амальгамация, первое теоретическое обоснование которой дано советским учёным [И. Н. Плаксиным](#) в [1927](#). Для цианирования наиболее благоприятно хлористое серебро; сульфидные серебряные руды часто цианируют после предварительного хлорирующего обжига. **Золото** и **серебро** из цианистых растворов осаждают обычно металлическим цинком, реже углём и [смолами](#) (ионитами). Извлекают золото и серебро из руд селективной флотацией. Около 80 % серебра получают главным образом пирометаллургией, остальное количество — амальгамацией и цианированием.
- **Аффинаж**
- Благородные металлы высокой чистоты получают [аффинажем](#). Потери золота при этом (включая плавку) не превышают 0,06 %, содержание **золота** в аффинированном металле обычно не ниже 999,9 пробы; потери **платиновых** металлов не выше 0,1 %. Ведутся работы по интенсификации цианистого процесса (цианирование под давлением или при продувке кислорода), ищутся нетоксичные растворители для извлечения благородных металлов, разрабатываются комбинированные методы (например, флотационно-гидрометаллургический), применяются органические реагенты и др. Осаждение благородных металлов из цианистых растворов и пульп эффективно осуществляется с помощью ионообменных смол. Успешно извлекаются благородные металлы из месторождений при помощи [бактерий](#) (см. [Бактериальное выщелачивание](#)).

# Применение.

## ⦿ **Валютные металлы**

- ⦿ Сохраняет функции валютных металлов, главным образом, **золото** (см. [Деньги](#)). Серебро ранее активно использовалось в качестве денег, но затем, после чрезмерного насыщения рынка, оно фактически утратило эту функцию.
- ⦿ В настоящее время серебро хранится в составе валютных резервов некоторых Центральных банков, но в достаточно малых объёмах.
- ⦿ Серебро, как и некоторые другие драгоценные металлы можно использовать частным лицам и компаниям в качестве накоплений. Фьючерсы на серебро активно используются [спекулянтами](#).

## ⦿ **Применение в технике**

- ⦿ В электротехнической промышленности из благородных металлов изготавливают [контакты](#) с большой степенью надёжности (стойкость против [коррозии](#), устойчивость к действию образующейся на контактах кратковременной электрической дуги). В технике слабых токов при малых напряжениях в цепях используются контакты из сплавов золота с серебром, золота с платиной, золота с серебром и платиной. Для слаботочной и средненагруженной аппаратуры связи широко применяют сплавы палладия с серебром (от 60 до 5 % палладия). Представляют интерес металлокерамические контакты, изготавливаемые на основе серебра как токопроводящего компонента. [Магнитные](#) сплавы благородных металлов с высокой коэрцитивной силой употребляют при изготовлении малогабаритных электроприборов. Сопротивления ([потенциометры](#)) для автоматических приборов и тензометров делают из сплавов благородных металлов (главным образом **палладия** с серебром, реже с другими металлами). У них малый [температурный коэффициент электрического сопротивления](#), малая термоэлектродвижущая сила в паре с медью, высокое сопротивление [износу](#), высокая температура плавления, они не окисляются.

## ⦿ **Применение в химическом машиностроении и лабораторной технике**

- ⦿ Стойкие металлы идут на изготовление деталей, работающих в [агрессивных средах](#) — технологические аппараты, реакторы, электрические нагреватели, высокотемпературные печи, аппаратуру для производства оптического [стекла](#) и стекловолокна, термопары, [эталон](#) сопротивления и др.
- ⦿ Используются в чистом виде, как [биметалл](#) и в сплавах (см. [Платиновые сплавы](#)). [Химические реакторы](#) и их части делают целиком из благородных металлов или только покрывают фольгой из благородных металлов. Покрытые [платиной](#) аппараты применяют при изготовлении чистых химических препаратов и в пищевой промышленности. Когда химической стойкости и тугоплавкости платины или палладия недостаточно, их заменяют сплавами платины с металлами, повышающими эти свойства: иридием (5-25 %), родием (3-10 %) и рутением (2-10 %). Примером использования благородных металлов в этих областях техники является изготовление котлов и чаш для плавки щелочей или работы с соляной, уксусной и бензойной кислотами; [автоклавы](#), [дистилляторы](#), [колб](#), мешалок и др.

# Применение в медицине

- В медицине благородные металлы применяют для изготовления инструментов, деталей приборов, [протезов](#), а также различных препаратов, главным образом на основе [серебра](#). Сплавы платины с иридием, палладием и золотом почти незаменимы при изготовлении игл для шприцев. Из медицинских препаратов, содержащих благородные металлы, наиболее распространены [ляпис](#), [протаргол](#) и др. Благородные металлы применяют при лучевой терапии (иглы из радиоактивного золота для разрушения злокачественных опухолей), а также в препаратах, повышающих защитные свойства организма.
- **В электронике**
- В электронной технике из [золота](#), легированного [германием](#), индием, галлием, кремнием, оловом, селеном, делают контакты в полупроводниковых [диодах](#) и [транзисторах](#). Золотом и серебром напыляют [поверхность волноводов \(скин-эффект\)](#).
- **В фото-кинопромышленности**
- До начала эры [цифровой фотографии](#) соли [серебра](#) были главным сырьем при изготовлении светочувствительных материалов ([хлориды](#), [бромиды](#) или [иодиды](#)). На заре фотографии использовали соли золота и платины, в частности при [вирировании](#) изображения.
- **В ювелирной промышленности**
- В [ювелирном](#) деле и декоративно-прикладном искусстве применяют сплавы благородных металлов (см. [Ювелирные сплавы](#)).
- **Защитные покрытия**
- В качестве покрытий других металлов благородные металлы предохраняют основные металлы от [коррозии](#) или придают поверхности этих металлов свойства, присущие благородным металлам (например, отражательная способность, цвет, блеск и т. д.). [Золото](#) эффективно отражает тепло и свет от поверхности ракет и космических кораблей. Для отражения инфракрасной радиации в космосе достаточно тончайшего слоя золота в 1/60 мкм. Для защиты от внешних воздействий, а также для улучшения наблюдения за спутниками на их внешнюю оболочку наносят золотое покрытие. Золотом покрывают некоторые внутренние детали спутников, а также помещения для аппаратуры с целью предохранения от перегрева и коррозии. Благородные металлы используют также в производстве зеркал ([серебрение](#) стекла растворами или покрытие серебром распылением в вакууме). Тончайшую плёнку благородных металлов наносят изнутри и снаружи на кожухи авиационных двигателей самолётов высотной авиации. Благородные металлы покрывают отражатели в аппаратах для сушки инфракрасными лучами, электроконтакты и детали проводников, а также радиоаппаратуру и оборудование для рентгено- и радиотерапии. В качестве антикоррозийного покрытия благородные металлы используют при производстве труб, вентилях и ёмкостей специального назначения. Разработан широкий ассортимент золотосодержащих пигментов для покрытия металлов, керамики, дерева.
- **Припои и антифрикционные [сплавы](#)**
- [Припои](#) с [серебром](#) значительно превосходят по прочности [медно-цинковые](#), [свинцовые](#) и [оловянные](#), их применяют для [пайки радиаторов](#), [карбюраторов](#), [фильтров](#) и т. д..
- **Износостойкие узлы**
- Сплавы [иридия](#) с [осмием](#), а также золота с платиной и палладием используют для изготовления [компасных](#) игл, напаяк «вечных» перьев.
- **Химическая промышленность: катализаторы**
- Высокие каталитические свойства некоторых благородных металлов позволяют применять их в качестве [катализаторов](#): [платину](#) — при производстве серной и азотной кислот; [серебро](#) — при изготовлении формалина. Радиоактивное [золото](#) заменяет более дорогую платину в качестве катализатора в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Благородные металлы используют также для очистки [воды](#). Также платина является катализатором горения.

# Мировое производство и цены

Крупнейший мировой производитель платиноидов в 2005 году: [РАО «Норильский никель»](#).

Таблица составлена по данным журнала «Эксперт» (на 2005 год).

Металл	Первич.пр-во (тонн)	Средняя цена (\$/кг)	Объём (млн \$)
<b>Золото</b>	<b>2450</b>	<b>14369</b>	<b>35205</b>
<b>Палладий</b>	<b>214</b>	<b>6839</b>	<b>1463</b>
Платина	206	30290	6240
Рутений	24	2401	871
Родий	23	66137	1323
Иридий	4	5477	5
Осмий	0.001	12860	1

# Благородные

## металлы

- К благородным металлам обычно относят золото, серебро и платину. Однако их список этими металлами далеко не исчерпывается. В науке и технике в их число также включают спутники платины – платиновые металлы: палладий, рутений, родий, осмий и иридий.
- Благородные металлы характеризуются малой химической активностью, коррозионной устойчивостью к атмосферным воздействиям и минеральным кислотам. Изделия из благородных металлов обладают красивым внешним видом (благородством).
- Золото было одним из первых металлов, известных человеку с древних времен. В природе в чистом виде золото почти не встречается, но не редки случаи самородного золота, в котором в качестве примеси содержатся медь (до 20%), палладий (от 5 до 11%), висмут (до 4%). В большинстве случаев оно содержит в виде примеси серебро (от 4 до 15%). Встречается самостоятельный минерал – электрум, состоящий из золота и серебра, содержание последнего в котором обычно достигает 30%, а иногда 40 и даже 50%.
- Красивый цвет и блеск золота, его высокая устойчивость к атмосферным воздействиям были давно оценены человеком. Важно то, что различные виды самородного золота характеризуются довольно высокой мягкостью, хорошей ковкостью и тягучестью. Эти качества позволили даже при низком уровне развития техники обрабатывать золото и изготавливать из него украшения и бытовые предметы. Важнейшие технические качества металлического золота стали известны много позже.
- Самородное золото делят на шлиховое и тонкое. Шлиховое получают при промывании золотоносных песков в ковшах, лотках или других приспособлениях. Шлиховое золото – относительно крупные частички. Тонкое золото таким способом не выделяется. Раньше его извлекали амальгамированием. Этот способ основан на том, что металлическая ртуть хорошо растворяет металлическое золото с образованием сплава – амальгамы. Далее ртуть отгоняется при нагревании, а золото остается в остатке. В настоящее время промышленным способом извлечения тонкого золота является цианирование. Данный процесс основан на способности золота в присутствии водного раствора цианида калия окисляться кислородом воздуха. Химическое уравнение этого процесса записывают следующим образом:
- $$4\text{Au} + 8\text{KCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$$

- Далее комплексные анионы  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  концентрируются на ионообменной смоле, а после удаления со смолы золото восстанавливается цинком в соответствии с уравнением
- $2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn} = 2\text{Au} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
- По свидетельству древних рукописей для извлечения тонкого золота из быстротекущих горных рек использовались шкуры животных. Шерстяной покров овечьей шкуры, состриженный сплошным пластом, называли руно. Такую шкуру закрепляли на дне реки и песчинки золота застревали в шерсти. В богатых золотоносных водах шкура собирала так много золота, что воспринималась как золотая. О золотом руно повествуют многие мифы Древней Греции.
- Многие слышали или читали, что образования самородного золота иногда бывают массой в несколько килограммов. Небезынтересно знать, что самый большой самородок, который был найден в мире, имел массу 112 кг. Самый большой из найденных на территории нашей страны самородков составлял 36 кг. Он был найден в 1842 г. на Миасских приисках (Урал).
- Известно самородное золото, которое покрыто пленкой оксидов железа или марганца. Его называют «золотом в рубашке». По внешнему виду в нем трудно распознать золото. Указанием на него служит лишь высокая плотность, а значит, и большая масса.
- Кроме самородного, в природе золото встречается в виде химических соединений, включенных в полиметаллические руды. Из таких источников золото получают при комплексной переработке сырья.
- Цвет и оттенки золота зависят от примесей других металлов. Медь и серебро придают ему оттенки от бледно-желтого до яркого желто-красного. Сплав 78% золота и 22% алюминия имеет рубиново-красный цвет. Менее известно, что его цвет зависит от толщины листа и агрегатного состояния. Очень тонкий лист на просвет имеет зеленый цвет. Такого же цвета и расплавленное золото, а его пары – зеленовато-желтого цвета. В высокодисперсном (крайне измельченном) состоянии золото обычно рубинового или темно-фиолетового цвета.
- Алхимики были убеждены, что каждый металл в земных недрах зарождается и накапливается под влиянием определенной планеты. Золото они связывали с Солнцем, а серебро – с Луной. Современные специалисты утверждают, что самородное серебро встречается реже, чем золото. Зато оно встречается в природе в довольно высокой степени чистоты. Кроме чистого серебра известны минералы, в которых к серебру примешаны золото (до 10% и выше), медь, висмут, сурьма, ртуть. Самый большой в мире самородок серебра весил 13,5 т. Основная масса серебра добывается не в самородном виде, а в качестве побочного продукта при переработке свинцово-цинковых и медных руд.
- Серебро, так же как и золото, – довольно мягкий и пластичный металл. Оно легко поддается механической обработке, что позволяет изготавливать различные изделия. Серебро издавна использовалось для изготовления посуды, столовых приборов и предметов украшения. В далекое прошлое ушли ямщики и повозки с колокольчиками под дугой. О них мы узнаем лишь из книг. Колокольчики, же могли кое-где сохраниться. Говорят, что наилучшим и несравненным звучанием обладали серебряные колокольчики. При отливке больших колоколов для лучшего звучания мастера вводили в бронзу серебро. Наверное, в этом был свой резон.

- В настоящее время много серебра расходуется на производство технических и бытовых зеркал. При их изготовлении стекло обезжиривается, промывается, а затем обрабатывается раствором хлорида олова (II)  $\text{SnCl}_2$ . После этого стекло обливают раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  с сахаром. Сахар восстанавливает соль серебра до металла и он ровным и плотным слоем ложится на поверхность стекла. Хлорид олова (II) играет роль активатора процесса восстановления и способствует образованию качественного слоя серебра. Для предотвращения потускнения серебряного покрытия в технических зеркалах его защищают слоем химического элемента индия. Не ссылаясь на отражательные способности зеркал, индий позволяет продлевать срок их службы. Прототипом современных стеклянных зеркал, с пленкой металлического серебра, были отполированные металлические пластинки из олова, бронзы, серебра, золота. Их существенным недостатком было потускнение во времени. Однако наилучшим из перечисленных металлов было серебро. Оно относительно дешево, устойчиво к атмосферным воздействиям, характеризуется высокой отражательной способностью и не дает оттенков. К сожалению, в настоящее время такие зеркала являются редкостью даже для музеев.
- В огромных количествах серебро расходуется для производства фото- и киноматериалов. Несмотря на настойчивые попытки замены серебра в данных материалах на другие металлы или вещества, проблема пока остается нерешенной.

- О бактерицидных свойствах серебра уже было написано (в разделе «Вода»). Не зная того, но используя столовую посуду и столовые приборы из серебра, человек издавна защищал свой организм от болезнетворных бактерий. Считают, что бактерицидными свойствами обладает и золото. Старые медицинские рецепты рекомендовали привязывать как золотые, так и серебряные монеты к гноящимся ранам.
- Экспериментально установлено повышенное содержание серебра в мозгу человека, в железах внутренней секреции, печени, почках, костях. Суточный рацион человека должен содержать примерно 0,88 мг серебра. Оно избирательно накапливается некоторыми растениями, например огурцами, капустой. В медицине давно хорошо себя зарекомендовали некоторые серебряные препараты. Один из них – нитрат серебра (ляпис). В виде карандаша или водного раствора его применяют для прижигания бородавок, грануляций и т.п. В качестве антисептических средств (для промывания гнойных ран, мочевого пузыря, глаз) используют водные растворы коллоидного серебра. Существуют бактерицидные бумажки, пропитанные нитратом  $\text{AgNO}_3$  или хлоридом серебра  $\text{AgCl}$ . Их смачивают водой и накладывают на небольшие раны, ссадины, ожоги.
- Соединения серебра, в частности нитрат серебра, легко восстанавливаются с образованием металлического серебра. В качестве восстановителя может выступать кожный покров. Поэтому, попав на кожу, растворы солей серебра оставляют черные пятна. Раньше водные растворы нитрата серебра использовали для маркировки изделий из тканей, поскольку на смоченных этим раствором местах появлялись черные знаки. Ввиду дефицитности серебра теперь для этих целей используют красители. Интересно, что, восстанавливаясь на коже, соединения золота оставляют пятна фиолетового цвета.
- Серебро – довольно стойкий к атмосферным воздействиям металл. И тем не менее опыт показывает, что даже в изолированных условиях музейного хранения достаточно нескольких месяцев, чтобы поверхность серебра потеряла первоначальный блеск и приобрела свинцово-серый цвет. Химический анализ показывает, что на поверхности серебра образуются налеты хлорида и сульфида серебра, причем процесс протекает с повышенной скоростью в присутствии влаги.
- Влажный воздух, содержащий следы хлоридных солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), попадая на поверхность серебра, приводит к химическому взаимодействию, которое можно свести к реакции
- $$4\text{Ag} + 4\text{NaCl} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{AgCl} + 4\text{NaOH}$$

- В результате подобных процессов образуется продукт, соответствующий по составу «роговому серебру» –  $\text{AgCl}$ . Цвет рогового серебра на серебряных предметах изменяется от коричневого оттенка до свинцово-серого, имеет слабый жирный блеск и воскообразный вид. Иногда цвет рогового серебра может иметь фиолетовый оттенок.
- Потемнение серебряных изделий обычно приписывают действию сероводорода. Действительно, влажный сероводород действует на серебро, вызывая побурение и почернение металла вследствие образования сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Серебро чернеет также в соприкосновении с различными веществами, содержащими серу: яичным белком, шерстью, резиной и прочими. Причина та же – в конечном счете образование сульфида серебра.
- Под влиянием незначительных концентраций серы и хлоридов, действующих в течение длительного времени, поверхность серебряных предметов приобретает красивый серо-стальной цвет так называемого старого серебра. Однако плохая вентиляция музейных помещений, повышенная влажность и большие потоки посетителей приводят к интенсификации процессов коррозии. Взаимодействие идет до тех пор, пока поверхность полностью не лишается блеска вследствие образования поверхностной смеси хлоридов и сульфидов серебра с примесью вкраплений металлического серебра, образующегося в результате восстановления продуктов коррозии. Если процесс не приостановить тем или иным способом, то предмет может быть полностью разрушен.
- На некоторых старинных столовых приборах по-немецки имеется надпись нейзильбер, что по-русски означает новое серебро. В настоящее время такой сплав чаще называют мельхиором. Слово мельхиор немецкое {melchior). Оно является искаженным французским словом maillechort. Последнее происходит от имен двух французских ученых Maillot и Chorier – изобретателей этого сплава. Мельхиор не содержит серебра, а является сплавом, основой которого служит медь. Чаще всего он имеет следующий состав: 40...65% меди, 10...30% никеля и 15...30% цинка.
- Мельхиор обладает высокой стойкостью против коррозии как на воздухе, так и воде. Он хорошо обрабатывается и полируется. Применяют его в морском судостроении, а также для изготовления духовых музыкальных инструментов. Широкому кругу людей мельхиор больше известен в виде столовой посуды. В ряде стран из этого сплава чеканят разменную монету.
- Самородная платина, так же как золото и серебро, была известна человеку с незапамятных времен. Она также характеризуется мягкостью и пластичностью, хорошо поддается механической обработке, но имеет очень высокую температуру плавления ( $1769^\circ\text{C}$ ). Последнее обстоятельство долго было большим препятствием на пути переработки платины в изделия.
- Богатые месторождения самородной платины уже много веков назад были известны в Южной Америке (на территории нынешней Колумбии) и в Африке (на территории нынешней Эфиопии). Интересно, что мастера этих районов умели изготавливать изделия из платины, но затем секреты этого производства были утеряны. Они были вновь открыты лишь в середине XIX столетия нашими соотечественниками П.Г. Соболевским и В.В. Любарским.

- В Европе информация о платине и ее описание по впечатлениям путешествия по Южной Америке была опубликована испанцем Ульоа в 1748 г. Первые же образцы самородной платины попали в Европу даже несколько раньше – в 1740 г. Ее привезли с острова Ямайка. Считают, что происхождение этой платины было также Южно-Американское. В Европе данные образцы были подвергнуты исследованиям и отчеты о них опубликованы в 1751 г.
- Если для ученых в Европе этот металл был предметом большого научного интереса, то для короля Испании, куда из Южно-Американских колоний платина попадала прежде всего, она грозила подорвать устои королевской казны. Дело в том, что платина легко сплавляется с золотом, а их плотности очень близки. Таким образом, обнаружить примесь платины в золоте очень трудно, чем и не замедлили воспользоваться фальшивомонетчики. Поэтому в Испании был издан королевский указ, по которому хранение платины каралось законом и ее надлежало при свидетелях выбрасывать в море. Разве мог король догадаться, что через 100 лет по стоимости платина превзойдет золото?
- По внешнему виду платина похожа на серебро, но имеет гораздо большую плотность. Само название «платина» ведет свое начало от испанского слова «плата» – серебро. Платина означало как уменьшительно пренебрежительное от этого слова, т.е. «серебришко», «серебрецо».
- В России самородная платина впервые была найдена в 1819 г. на Урале, а в 1828 г. ее уже добыли около 1,5 т в год. Здесь тоже не обошлось без курьезов. Вначале платину стали использовать охотники в качестве дроби. Знали бы они, что скоро каждая дробишка будет стоить во много крат больше, чем ее жертвы.
- В настоящее время платина, а также золото, серебро и спутники платины – палладий, рутений, родий, осмий и иридий – играют исключительно важную роль в технике – электронике, приборостроении, автоматике, телемеханике, авиа- и ракетостроении и др. Можно с уверенностью сказать, что современная техника немыслима без благородных металлов. Их доля использования в качестве ювелирных изделий весьма скромная. Однако именно в таком качестве чаще всего сталкиваются люди с благородными металлами. В нашей стране золото в больших количествах используют для стоматологических целей.
- Эта «профессия» золота имеет большую историю. Так, при раскопках этрусских гробниц были обнаружены зубные протезы, изготовленные из золота. Напомним, что этрусски жили на территории нынешней Италии за тысячу лет до новой эры. В письменных источниках XVI в. отмечалось, что золото применяется для пломбирования зубов.

- Интересно отметить, что в настоящее время за рубежом в стоматологической практике золото почти полностью вытеснено палладием. Последний легче, чем золото, но по своим характеристикам для зубных протезов ничуть не хуже.
- Как уже было отмечено, благородные металлы в чистом виде обладают высокой мягкостью, тягучестью и гибкостью. Для придания твердости, механической прочности и удешевления изделий из них изготавливают сплавы. Кроме благородных металлов в такие сплавы вводят медь, никель, цинк, иногда кадмий, железо и др. Металлы, вводимые в качестве добавок, называют лигатурой. В связи с широким ассортиментом сплавов возникла необходимость маркировки (установления пробы) сплавов и изделий. Чем больше неблагородных металлов в сплавах, тем меньше содержание в них основного компонента и тем дешевле сплав и изделие из него.
- Для определения пробы золота и серебра используют пробирный камень. В прошлом его называли лидийским по древнеримской провинции Лидии в Малой Азии. Этот камень на 92...93% состоит из кремнезема и содержит обугленные вещества и битум. Он слегка шероховат и имеет матовый черный цвет. Перед употреблением пробирный камень слегка смазывают миндальным, ореховым или костяным маслом и насухо протирают.
- При установлении пробы (содержания Au или Ag в изделии) в качестве эталонов используют пробирные иглы, представляющие собой сплавы Au или Ag определенной пробы (определенного состава).
- Процедура определения состава сплавов драгоценных металлов имеет следующие стадии. На подготовленную поверхность пробирного камня испытуемым предметом наносят полосу длиной 15...20 мм и шириной 2...3 мм. Рядом с этой чертой наносят такую же полосу пробирной иглой, имеющей близкий состав. Уже по виду черты серебряного изделия опытный пробирщик определяет содержание серебра с точностью до 1,5...2%. Если опыт испытателя недостаточный, то нанесенные полосы с помощью стеклянной палочки смачивают поперек соответствующим проявляющим реактивом. В результате через 15...20 с на той и другой черте появляются пятна. Сопоставление интенсивности окраски испытуемого образца с окраской пятна от эталонной пробирной иглы позволяет судить о пробе сплава Au или Ag. Если образовавшиеся на полосах пятна будут одинаковой интенсивности, то считают, что проба сплава идентична пробе соответствующего номера пробирной иглы.
- Так, например, для определения содержания золота в изделии (изделие изготовлено из сплава Au, Ag, Cu) в качестве проявляющего раствора можно использовать раствор тетрахлороаурата водорода («золото-хлороводородной кислоты») –  $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ . Действие проявляющего реагента в этом случае заключается в окислительно-восстановительном взаимодействии его с компонентами анализируемого сплава – серебром и медью по схеме:
- $(\text{Au, Ag, Cu})_{\text{сплав}} + \text{H[AuCl}_4\text{]} = \text{CuCl}_2 + \text{AgCl} + 2\text{Au} + \text{HCl}$
- Выделяющееся металлическое золото и осадок хлорида серебра AgCl образуют заметное пятно. По интенсивности окраски этого пятна и определяют пробу сплава. Для определения пробы золота также используют набор из растворов различной концентрации азотной кислоты. В некоторые стандартные растворы вводят небольшие добавки соляной кислоты. Этими растворами смачивается полоса на пробирном камне. Чем ниже качество золота, тем при меньших концентрациях кислоты исчезает полоса. Например, раствор, состоящий из 1 ч. концентрированной соляной кислоты и 80 ч. концентрированной азотной кислоты в 100 ч. воды, не снимает полосу, оставленную предметом, содержание золота в котором 75% и выше.
- Метод опробования драгоценных металлов в виде сплавов и изделий на пробирном камне используется очень давно. Он не отличается высокой точностью, но определения с его применением производятся довольно быстро и не требуют сложного оборудования.
- Проба на изделиях – это государственный знак, свидетельствующий о содержании благородных металлов в сплавах. В настоящее время в большинстве стран проба выражается числом массовых частей благородного металла в 1000 массовых частях сплава (метрическая система). У нас изделия из золота имеют пробы 375, 500, 583, 750 и 958; из серебра – 750, 800, 875, 916, 925 и 960; из платины – 950; из палладия – 500 и 850.
- К числу, обозначающему пробу, обычно добавляется рисунок. В царской России – это женская голова в кокошнике, в нашей стране до 1958 г. изображали голову рабочего, а после 1958 г. – серп и молот.
- В некоторых странах пробу выражают не в граммах, а в каратах (1 карат = 0,2 г). Она показывает, сколько каратов благородного металла содержится в 24 каратах сплава.
- До 1924 г. у нас существовала золотниковая проба золота. Она показывала, сколько долей чистого золота содержится в 96 долях сплава. Старый русский фунт содержал 96 золотников, а золотник составлял 2,266 г. Поэтому чистое золото имело 96-ю пробу. В табл. 3 приведена проба золота в различных системах.

- Золото, серебро, а также медь раньше называли металлами денежных знаков. Известно, что металлы стали использовать для платежей в виде слитков еще в III тысячелетии до н.э., а уже в VII в. до н.э. были отчеканены первые монеты из природного сплава золота с серебром. В те далекие времена среди многочисленных специфических свойств, необходимых металлу для выполнения роли всеобщего обменного эквивалента, важное место занимала способность металла длительное время сохранять неизменными свой внешний вид, форму, массу, что на языке химии определяется как высокая химическая, термическая, противокоррозионная и износостойкость.

- Как известно, подобными свойствами обладают благородные металлы. Свообразными эталонами химической стойкости являются принадлежащие к этому классу металлов золото и платина, растворяющиеся только в «царской водке» (смесь  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ), одном из самых разрушительных для металлов реагента. Хотя медь не относится к благородным металлам, многие ее механические свойства (пластичность, ковкость) и достаточно высокая коррозионная устойчивость в сочетании с доступностью и дешевизной обеспечили ей ведущее место при изготовлении монет для мелких расчетов внутри страны, в то время как монеты из благородных металлов использовались главным образом для международных платежей. Следует отметить, что все три металла практически всегда использовались для изготовления монет в виде сплавов с добавками олова, сурьмы, цинка, свинца и некоторых других металлов.
- В первой половине прошлого века Россия подарила миру пример использования в качестве еще одного монетного металла платины. В период с 1828 по 1845 г. методом прессования порошкообразной платины было отчеканено более 1,3 млн монет необычного для России денежного номинала в 3, 6 и 12 рублей. Свообразным продолжением этого феномена явился выпуск у нас в 1977...1980 гг. пяти разновидностей платиновых монет достоинством в 150 рублей в память проведения XXII Олимпийских игр в Москве.
- Постепенно обращение монет из драгоценных металлов ограничивалось. Из-за падения стоимости меди стало трудно поддерживать соответствие между стоимостью пошедшего на изготовление монеты металла и обозначенным на ней номиналом. Нехватка золота для обращения приводила иногда к курьезным ситуациям. В 1748 г. М.В. Ломоносову за оду, написанную в честь императрицы Елизаветы, в награду было пожаловано вознаграждение в 2 тыс. рублей. Из-за отсутствия в казне золота ученый вынужден был получить дар медной монетой, масса которой составила 3,2 т. Для доставки груза домой ему потребовалось несколько повозок.
- Развитие товарно-денежных отношений привело к вытеснению денег из драгоценных металлов бумажными ассигнациями, отпала необходимость соответствия стоимости использованного для изготовления монеты металла ее номиналу. В новейшее время на смену металлам-ветеранам денежного обращения – золоту, серебру и меди – пришли более дешевые в изготовлении и удобные в обращении медно-никелевые сплавы, латунь, бронза, алюминий.
- Медные монеты, выпускаемые во многих странах, имеют состав 95% меди, 4% олова и 1% цинка. Однако нередко медные монеты изготавливаются из алюминиевой бронзы – сплава меди с 5,4...5,5% алюминия. Используемые во многих странах «никелевые монеты» состоят из меди, никеля (20%) и цинка. Интересно, что никель полностью «гасит» красный цвет меди лишь при 20%-ном содержании. Иногда в некоторых странах выпускаются монеты из чистого никеля.
- В некоторых странах ювелирные изделия часто изготавливают из «белого золота». Что это такое? Белое золото – это сплавы золота с платиной или палладием или с обоими металлами в различных соотношениях. В XX столетии белым золотом стали называть также сплавы золота более сложного состава, содержащие кроме указанных выше компонентов никель, цинк, медь и серебро. Известно много марок белого золота. Чаще всего изготавливают белое золото 583-й и 750-й проб. В состав белого золота 750-й пробы могут входить – 75% Au, 15% Cu, 7,5% Ni, 2,5% Zn или 75% Au, 7% Ag, 14% Pd, 4% Ni. Белое золото 583-й пробы может содержать 58,3% Au, 23,5% Cu, 12,2% Ni, 6,0% Zn или 58,3% Au, 23,7% Ag, 18% Pb. Оправы для бриллиантов, дающих лучший блеск и более чистую «воду», изготавливают из платины или белого золота. В обычной золотой оправе цвет бриллиантов кажется желтым. Готовые изделия из белого золота часто еще покрывают родием (родируют).
- На мировом рынке цены на благородные металлы постоянно меняются, но практически всегда цена на платину выше цены на золото. Однако наибольшей стоимостью в два последних десятилетия оцениваются родий, рутений, иридий и осмий. С начала 1986 г. и по настоящее время самым дорогим благородным металлом является родий.
- В заключение отметим, что в настоящее время в некоторых странах в моду вошли ювелирные изделия из платины, иногда декорированные золотом.

Au

ЗОЛОТО

196,967

 $5d^{10}6s^1$ 

**ЗОЛОТО** (лат. Aurum), Au (читается «аурум»), химический элемент с атомным номером 79, атомная масса 196,9665. Известно с глубокой древности. В природе один стабильный изотоп  $^{197}\text{Au}$ . Конфигурация внешней и предвнешней электронных оболочек  $5s^2 4d^{10} 6s^1$ . Расположено в IV группе и 6-м периоде периодической системы, относится к благородным металлам. Степени окисления 0, +1, +3, +5 (валентности от I, III, V).

Металлический радиус атома золота 0,137 нм, радиус иона  $\text{Au}^+$  — 0,151 нм для координационного числа 6, иона  $\text{Au}^{3+}$  — 0,084 нм и 0,099 нм для координационных чисел 4 и 6. Энергии ионизации  $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{2+} \rightarrow \text{Au}^{3+}$  соответственно равны 9,23, 20,5 и 30,47 эВ. Электроотрицательность по [Полингу](#) 2,4.

### Нахождение в природе

Содержание в земной коре  $4,3 \cdot 10^{-7}\%$  по массе, в воде морей и океанов менее  $5 \cdot 10^{-6}\%$  мг/л. Относится к рассеянным элементам. Известно более 20 минералов, из которых главный — самородное золото (электрум, медистое, палладиевое, висмутовое золото). Самородки большого размера встречаются крайне редко и, как правило, имеют именные названия. Химические соединения золота в природе редки, в основном это теллуриды — калеврит  $\text{AuTe}_2$ , креннерит  $(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$  и другие. Золото может присутствовать в виде примеси в различных сульфидных минералах: [пирите](#), [халькопирите](#), [сфалерите](#) и других.

Современные методы химического анализа позволяют обнаружить присутствие ничтожных количеств Au в организмах растений и животных, в винах и коньяках, в минеральных водах и в морской воде.

### История открытия

Золото было известно человечеству с древнейших времен. Возможно, оно явилось первым металлом, с которым познакомился человек. Имеются данные о добыче золота и изготовлении изделий из него в Древнем Египте (4100-3900 годы до н. э.), Индии и Индокитае (2000-1500 годы до н. э.), где из него изготавливали деньги, дорогие украшения, произведений культа и искусства.

### Получение

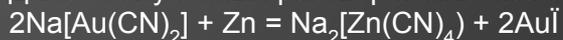
Источники золота при его промышленном получении — руды и пески золотых россыпных и коренных месторождений, содержание золота в которых составляет 5-15 г на тонну исходного материала, а также промежуточные продукты (0,5-3 г/т) свинцово-цинкового, медного, уранового и некоторых других производств.

Процесс получения золота из россыпей основан на разнице плотностей золота и песка. С помощью мощных струй воды измельченную золотоносную породу переводят во взвешенное в воде состояние. Полученная пульпа стекает в драге по наклонной плоскости. При этом тяжелые частицы золота оседают, а песчинки уносятся водой.

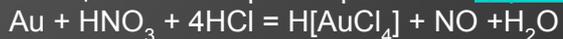
Другим способом золото извлекают из руды, обрабатывая ее жидкой ртутью и получая жидкий сплав — амальгаму. Далее амальгаму нагревают, ртуть испаряется, а золото остается. Применяют и цианидный способ извлечения золота из руд. В этом случае золотоносную руду обрабатывают раствором цианида натрия  $\text{NaCN}$ . В присутствии кислорода воздуха золото переходит в раствор:



Далее полученный раствор комплекса золота обрабатывают цинковой пылью:



Очищают золото растворением в [царской водке](#):



с последующим избирательным осаждением золота из раствора, например, с помощью  $\text{FeSO}_4$ .



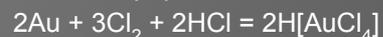
Золото — желтый металл с кубической гранцентрированной решеткой ( $a = 0,40786$  нм). Температура плавления  $1064,4$  °С, температура кипения  $2880$  °С, плотность  $19,32$  кг/дм<sup>3</sup>. Обладает исключительной пластичностью, теплопроводностью и электропроводимостью. Шарик золота диаметром в  $1$  мм можно расплющить в тончайший лист, просвечивающий голубовато-зеленым цветом, площадью  $50$  м<sup>2</sup>. Толщина самых тонких листочков золота  $0,1$  мкм. Из золота можно вытянуть тончайшие нити.

Золото устойчиво на воздухе и в воде. С [кислородом](#), [азотом](#), [водородом](#), [фосфором](#), [сурьмой](#) и [углеродом](#) непосредственно не взаимодействует. Антимонид  $\text{AuSb}_2$  и фосфид золота  $\text{Au}_2\text{P}_3$  получают косвенными путями.

В ряду стандартных потенциалов золото расположено правее водорода, поэтому с неокисляющими кислотами в реакции не вступает. Растворяется в горячей селеновой кислоте:

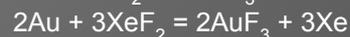


в концентрированной соляной кислоте при пропускании через раствор хлора:



При аккуратном упаривании получаемого раствора можно получить желтые кристаллы золотохлористоводородной кислоты  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

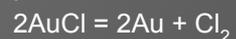
С [галогенами](#) без нагревания в отсутствие влаги золото не реагирует. При нагревании порошка золота с галогенами или с дифторидом ксенона образуются галогениды золота:



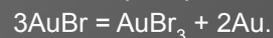
В воде растворимы только  $\text{AuCl}_3$  и  $\text{AuBr}_3$ , состоящие из димерных молекул:

Термическим разложением гексафторауратов (V), например,  $\text{O}_2^+[\text{AuF}_6]^-$  получены фториды золота  $\text{AuF}_5$  и  $\text{AuF}_7$ . Их также можно получить, окисляя золото или его трифторид с помощью  $\text{KrF}_2$  и  $\text{XeF}_6$ .

Моногалогениды золота  $\text{AuCl}$ ,  $\text{AuBr}$  и  $\text{AuI}$  образуются при нагревании в вакууме соответствующих высших галогенидов. При нагревании они или разлагаются:



или диспропорционируют:



Соединения золота неустойчивы и в водных растворах гидролизуются, легко восстанавливаясь до металла.

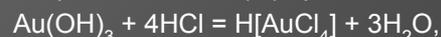
Гидроксид золота (III)  $\text{Au}(\text{OH})_3$  образуется при добавлении щелочи или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  к раствору  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ :



При нагревании  $\text{Au}(\text{OH})_3$  легко дегидратируется, образуя оксид золота (III):



Гидроксид золота (III) проявляет амфотерные свойства, реагируя с растворами кислот и щелочей:



Другие кислородные соединения золота неустойчивы и легко образуют взрывчатые смеси. Соединение оксида золота (III) с аммиаком  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  — «гремучее золото», взрывается при нагревании.

При восстановлении золота из разбавленных растворов его солей, а также при электрическом распылении золота в воде образуется стойкий коллоидный раствор золота:



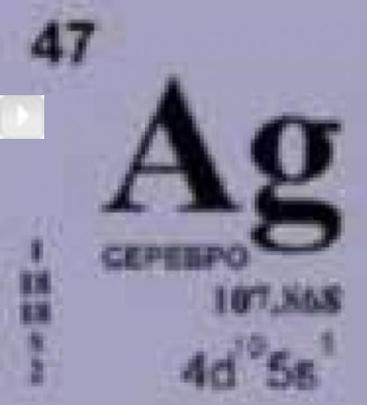
Окраска коллоидных растворов золота зависит от степени дисперсности частиц золота, а интенсивность от их концентрации. Частицы золота в растворе всегда отрицательно заряжены.

- ⦿ **Применение**

- ⦿ Золото и его сплавы используют для изготовления ювелирных изделий, монет, медалей, зубных протезов, деталей химической аппаратуры, электрических контактов и проводов, изделий микроэлектроники, для плакирования труб в химической промышленности, в производстве припоев, катализаторов, часов, для окрашивания стекол, изготовления перьев для авторучек, нанесения покрытий на металлические поверхности. Обычно золото используют в сплаве с серебром или палладием (белое золото; также называют сплав золота с платиной и другими металлами). Содержание золота в сплаве обозначают государственным клеймом. Золото 583 пробы является сплавом с 58,3% золота по массе. См также [Золото \(в экономике\)](#).

- ⦿ **Физиологическое действие**

- ⦿ Некоторые соединения золота токсичны, накапливаются в почках, печени, селезенке и гипоталамусе, что может привести к органическим заболеваниям и дерматитам, стоматитам, тромбоцитопении.



**СЕРЕБРО** (лат. Argentum, от греческого ) Ag, (читается «аргентум»), химический элемент с атомным номером 47, атомная масса 107,8682. Природное серебро состоит из двух стабильных изотопов  $^{107}\text{Ag}$  (51,35% по массе) и  $^{109}\text{Ag}$  (48,65%).

Расположено в IV группе 5 периода периодической системы элементов. Электронная конфигурация двух внешних электронных слоев  $4s^2p^6d^{10}5s^1$ . Радиус атома 0,144 нм. Радиус иона  $\text{Ag}^+$  0,100 нм (координационное число 4) и 0,115 нм (6), иона  $\text{Ag}^{2+}$  0,079 (4) и 0,094 (6). Энергии последовательной ионизации 7,576, 21,487, 34,83 эВ. Степени окисления +1 (наиболее характерна), +2 и +3 (валентность I, II, III). Электроотрицательность по [Полингу](#)

### Историческая справка

Серебро известно с древнейших времен, уже в 4 тысячелетии до нашей эры из него изготавливали украшения и монеты. Серебро считалось металлом, связанным с Луной.

### Нахождение в природе

Содержание в земной коре  $7 \cdot 10^{-6}\%$  по массе. Встречается в самородном виде. Известно более 60 серебряносодержащих минералов, среди них: [аргентит](#)  $\text{Ag}_2\text{S}$ , [кераргирит](#)  $\text{AgCl}$ , [пираргирит](#)  $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$  и [прустит](#)  $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ , [галогениды](#) серебра, [антимониды](#) и [арсениды](#). Месторождения серебра делятся на собственно серебряные руды (содержание серебра выше 50%) и комплексные полиметаллические руды цветных и тяжелых металлов (содержание серебра до 10-15%). Комплексные месторождения обеспечивают 80% добычи серебра. Основные месторождения таких руд сосредоточены в Мексике, Канаде, Австралии, Перу, США, Боливии и Японии.

### Получение

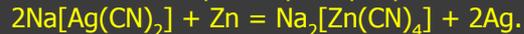
В древности серебро извлекали из руд обработкой их [ртутью](#). В настоящее время применяется цианидное выщелачивание.

При этом образуются растворимые в воде комплексные цианиды серебра:



Чтобы сместить равновесие вправо, через него пропускают воздух. Сульфид-ионы при этом окисляются до тиосульфат-ионов (ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) и сульфат-ионов (ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Из цианидного раствора серебро выделяют цинковой пылью:



Для получения серебра очень высокой чистоты (99,999%) его подвергают электрохимическому рафинированию в [азотной кислоте](#) или растворению в концентрированной [серной кислоте](#). При этом серебро переходит в раствор в виде сульфата  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Добавление меди или железа вызывает осаждение металлического серебра:



## Физические и химические свойства

- Серебро — белый блестящий металл, с кубической гранецентрированной решеткой,  $a = 0,4086$  нм. Плотность  $10,491$  г/см<sup>3</sup>, температура плавления  $961,93^\circ\text{C}$ , кипения  $2167^\circ\text{C}$ . Серебро мягкий и пластичный металл, с теплопроводностью  $419$  Вт/м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> при  $20^\circ\text{C}$  и самой высокой электропроводимостью (удельное сопротивление  $\rho = 1,59$  мкОм·см при  $0^\circ\text{C}$ ). Примеси, присутствующие в серебре даже в незначительных количествах, ухудшают его механические свойства.
- Степень отражения серебра в инфракрасном диапазоне 98%, а видимой области спектра — 95%.
- Серебро легко вытесняется более активными металлами из своих соединений. Углем, водородом и другими восстановителями серебро восстанавливается до металла. Например, образование тонкого слоя серебра на чистой стеклянной поверхности при взаимодействии [альдегида](#) с аммиачным раствором соли серебра:  
$$2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCOH} = 2\text{Ag}\downarrow + \text{HCOONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$
- Стандартный электродный потенциал пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$   $0,799\text{В}$ , в неокисляющих кислотах серебро не растворяется. С кислотами-окислителями, особенно с  $\text{HNO}_3$  активно взаимодействует:  
$$3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 \text{ (30\%-ная)} = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}.$$
- При нагревании серебро реагирует с концентрированной [серной](#) кислотой:  
$$2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
- При комнатной температуре не окисляется [кислородом](#) воздуха, при  $170^\circ\text{C}$  его поверхность покрывается пленкой  $\text{Ag}_2\text{O}$ . [Озон](#) в присутствии влаги окисляет серебро до высших оксидов  $[\text{AgO}]$  или  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ .
- Оксид серебра(I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  выпадает в осадок при добавлении щелочи к растворам солей серебра(I), так как гидроксид серебра  $[\text{AgOH}]$  неустойчив и разлагается на оксид и воду:  
$$2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- При нагревании оксид серебра(I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  разлагается на простые вещества:  
$$2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$$
- Водород восстанавливает  $\text{Ag}_2\text{O}$ . С [перекисью водорода](#)  $\text{Ag}_2\text{O}$  взаимодействует при комнатной температуре:  
$$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2.$$
- Соли серебра, взаимодействуя с оксохлоридом в щелочной среде, образуют осадок  $\text{AgO}$ , который является соединением  $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$ .
- Взаимодействуя с  $\text{HF}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  образует раствор оторид серебра  $\text{AgF}$ . Остальные галогениды серебра нерастворимы в воде и в кислых водных растворах. Но  $\text{AgCl}$  при нагревании растворяется в насыщенном растворе поваренной соли, так как образуется растворимый комплекс серебра:  
$$\text{AgCl} + \text{NaCl} = \text{Na}[\text{AgCl}_2]$$
- Мелкодисперсные галогениды серебра разлагаются на свету:  
$$2\text{AgBr} = 2\text{Ag} + \text{Br}_2.$$
- При действии фтора на фторид серебра(I)  $\text{AgF}$  получен фторид серебра (II)  $\text{AgF}_2$ .
- На воздухе в присутствии [сероводорода](#) серебро окисляется до сульфида:  
$$4\text{Ag} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- При нагревании смеси фторида серебра  $\text{AgF}$  и фторидов щелочных металлов в атмосфере газообразного фтора получены соединения  $\text{Ag(III)}$ :  
$$\text{KF} + \text{AgF} + \text{F}_2 = \text{KAgF}_4.$$
- Все эти соединения серебра(III) неустойчивы и разлагаются при наличии следов влаги. Высокой стабильностью обладает только комплекс  $\text{Ag}^{3+}$  с этилендибигуанидином, который образуется в виде красной соли при действии водного пероксодисульфата калия в присутствии сульфата этилендибигуанидина на  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

## ○ Применение

- Около 30-40% всего производимого серебра расходуется на производство кино и фотоматериалов. 20% серебра в виде сплавов с золотом, палладием, медью или цинком используется для изготовления контактов, припоев, проводящих слоев в электротехнике и электронике.
- 20-25% произведенного серебра служит для производства серебряно-цинковых аккумуляторов. Из сплава на основе серебра изготавливают монеты, ювелирные изделия, украшения и столовую посуду.
- Содержание серебра в бытовых серебряных изделий отражает «проба», штамп, указывающий массовую долю серебра в сплаве. Серебро используют для серебрения зеркал, аппаратов в пищевой промышленности, как катализатор дожигания СО в автомобильных двигателях, восстановления NO и реакций окисления в органическом синтезе.
- Сплавы серебра с Cu, Au, Pb, Hg находят применение в стоматологии в качестве пломбирующего и протезирующего материала. Нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$  в медицине используют вместе с нитратом калия и называют ляписом. Использование колларгола (коллоидного раствора серебра) основано на вяжущих, прижигающих и антисептических свойствах.

## ○ Физиологическое действие

- Серебро — примесный микроэлемент растительных и животных организмов. В организме человека общее содержание серебра составляет несколько десятых грамма. Физиологическая роль серебра неясна. Соединения серебра токсичны. При попадании в организм больших доз растворимых солей серебра наступает острое отравление, сопровождающееся некрозом слизистой желудочно-кишечного тракта. Первая помощь при отравлении — промывание желудка раствором хлорида натрия NaCl, при этом образуется нерастворимый хлорид серебра AgCl, который и выводится из организма.
- Ион  $\text{Ag}^+$ , попадая на тело, вызывает ожог.
- Серебро бактерицидно, при 40-200 мкг/л погибают неспоровые бактерии, а при более высоких концентрациях — споровые.
- ПДК серебра в воздухе 0,1–0,5 мг/м<sup>3</sup>.

**ПЛАТИНА** (лат. Platinum, испанское platina, уменьшительное от plata — серебро), Pt, читается «платина», химический элемент с атомным номером 78, атомная масса 195,083. Платина состоит из четырех стабильных изотопов  $^{194}\text{Pt}$  (32,9%),  $^{195}\text{Pt}$  (33,8%),  $^{196}\text{Pt}$  (25,2%),  $^{198}\text{Pt}$  (7,2%) и двух слабо радиоактивных  $^{190}\text{Pt}$  (0,013 %, период полураспада  $T_{1/2} = 6,9 \cdot 10^{11}$  лет),  $^{192}\text{Pt}$  (0,78 %,  $T_{1/2} = 10^{15}$  лет). Относится к платиновым металлам и располагается в 6 периоде, в VIIIВ группе периодической системы элементов. Входит в триаду платина, осмий, иридий. Конфигурация двух внешних электронных слоев  $5s^2p^6d^96s^1$ . Степени окисления 0, +2, +3, +4, +6 и редко +5 (валентности 0, II, III, IV, V, VI). Наиболее характерна степень окисления +4.

Радиус атома 0,138 нм, ионный радиус иона  $\text{Pt}^{2+}$  — 0,074 (координационное число 4),  $\text{Pt}^{2+}$  — 0,094 (6),  $\text{Pt}^{4+}$  — 0,0765 (6),  $\text{Pt}^{5+}$  — 0,071 нм (6). Энергии ионизации  $\text{Pt}^0$  —  $\text{Pt}^+$  —  $\text{Pt}^{2+}$  —  $\text{Pt}^{3+}$  равны 9,0, 18,56, 23,6 эВ. Электроотрицательность по Полингу 2,2.

## История открытия

Платина известна человечеству с древнейших времен. Изделия, содержащие платину, найдены при раскопках древнеегипетских гробниц и древнеиндейских поселений в Колумбии. Первое описание платины в Европе сделал А. де Ульоа, который участвовал во французской экспедиции в 1736 с целью определения длины экватора. В его записях упоминается благородный металл *platina*, найденный в колумбийских золотых рудниках.

В 1741 южноамериканские образцы металла были доставлены в Европу, где сначала платину рассматривали как «белое золото». В середине 18 века была установлена элементарная природа платины. В настоящее время «белым золотом» называют сплавы золота и платины. Расплавить чистую платину удалось в 1783 А. Л. Лавуазье.

## ⦿ Получение

- ⦿ Производство платины в виде порошка началось в 1805 англичанином У. Х. Волластоном из южноамериканской руды.
- ⦿ В настоящее время платину получают из концентрата платиновых металлов. Концентрат растворяют в царской водке, после чего добавляют этанол и сахарный сироп для удаления избытка  $\text{HNO}_3$ . При этом иридий и палладий восстанавливаются до  $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ . Последующим добавлением хлорида аммония выделяют  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Высушенный осадок прокаливают при  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ :
- ⦿  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 = \text{N}_2 + 6\text{HCl} + \text{Pt} + \text{H}_2$ .
- ⦿ Получаемую таким образом губчатую платину подвергают дальнейшей очистке повторным растворением в царской водке, осаждением  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  и прокаливанием остатка. Затем очищенную губчатую платину переплавляют в слитки. При восстановлении платиновых растворов химическим или электрохимическим способом получают мелкодисперсную платину — платиновую чернь.

## ⦿ Нахождение в природе

- ⦿ Платина — один из наиболее редких элементов, ее содержание в земной коре  $5 \cdot 10^{-7}\%$  по массе. Она встречается в природе в сульфидных, медно-никелевых и медно-молибденовых рудах, в виде самородков и самородных сплавов с иридием или палладием. Минералы платины:  $\text{PtAs}_2$  (сперрилит),  $\text{PtS}$  (куперит),  $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$  (брэггит).

## Физические и химические свойства

- Платина — тугоплавкий тяжелый (плотность при 20°C 21,45 г/см<sup>3</sup>) серебристо-белый металл. Имеет кубическую гранцентрированную решетку,  $a = 0,392$  нм. Температура плавления 1769°C, кипения 4170°C. Проявляет свойства парамагнетика. Металлическая платина хорошо поддается прокату и сварке. В ряду стандартных потенциалов платина расположена правее водорода и с неокисляющими кислотами и водой не реагирует.
- По химическим свойствам платина похожа на **палладий**, но проявляет большую химическую устойчивость. Реагирует только с горячей царской водкой:
- $$3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$$
- Платина медленно растворяется в горячей серной кислоте и жидком броме. Она не взаимодействует с другими минеральными и органическими кислотами. При нагревании реагирует со щелочами и пероксидом натрия, **галогенами** (особенно в присутствии галогенидов щелочных металлов):
- $$\text{Pt} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$$
- При нагревании платина реагирует с серой, селеном, теллуrom, углеродом и кремнием. Как и палладий, платина может растворять молекулярный водород, но объем поглощаемого водорода меньше и способность его отдавать при нагревании у платины меньше.
- При нагревании платина реагирует с кислородом с образованием летучих оксидов. Выделены следующие оксиды платины: черный PtO, коричневый PtO<sub>2</sub>, красновато-коричневый PtO<sub>3</sub>, а также Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- Для платины известны гидроксиды Pt(OH)<sub>2</sub> и Pt(OH)<sub>4</sub>. Получают их при щелочном гидролизе соответствующих хлорплатинатов, например:
- $$\text{Na}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{NaOH} = 4\text{NaCl} + \text{Pt}(\text{OH})_2\downarrow$$
- $$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NaOH} = 6\text{NaCl} + \text{Pt}(\text{OH})_4\downarrow$$
- Эти гидроксиды проявляют амфотерные свойства:
- $$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4]$$
- $$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 4\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{Pt}(\text{OH})_4 + 6\text{HCl} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{Pt}(\text{OH})_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$$
- Гексафторид PtF<sub>6</sub> — один из сильнейших окислителей, способный окислить молекулы кислорода, ксенона или NO:
- $$\text{O}_2 + \text{PtF}_6 = \text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$$

- С обнаруженного [Н. Барлеттом](#) взаимодействия между Хе и  $\text{PtF}_6$ , приводящего к образованию  $\text{XePtF}_6$ , началась химия инертных газов.  $\text{PtF}_6$  получают фторированием платины при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением.
- Фторирование платины при нормальным давлением и температуре  $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  дает фторид Pt(IV):
- $\text{Pt} + 2\text{F}_2 = \text{PtF}_4$
- Фториды платины гигроскопичны и разлагаются водой.
- Тетрахлорид платины (IV) с водой образует гидраты  $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1, 4, 5$  и  $7$ . Растворением  $\text{PtCl}_4$  в соляной кислоте получают платинохлористоводородные кислоты  $\text{H}[\text{PtCl}_5]$  и  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .
- Синтезированы такие галогениды платины как  $\text{PtBr}_4$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{PtCl}_3$ ,  $\text{PtBr}_2$  и  $\text{PtI}_2$ .
- Для платины характерно образование [комплексных соединений](#) состава  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  и  $[\text{PtX}_6]^{2-}$ . Изучая комплексы платины, [А. Вернер](#) сформулировал теорию комплексных соединений и объяснил природу возникновения изомеров в комплексных соединениях.

## ⦿ **Применение**

- ⦿ Основное применение платина, ее сплавы и соединения находят в автомобилестроении (30-65%), в качестве катализатора для дожигания выхлопных газов автомобилей. 7-12% платины используется в нефтеперерабатывающей промышленности и органическом синтезе (в процессах гидрирования углеводородов), 7-13% — в электротехнике и электронике, 3-17% — в стекольной и керамической промышленности, 2-35% — для изготовления зубных протезов и ювелирных изделий.

## ⦿ **Физиологическое действие**

- ⦿ Все соединения платины — сильные окислители. И требуют осторожного обращения.

# Ru

44

РУТЕНИЙ

101,07

 $4d^7 5s^1$ 1  
15  
18  
8  
2

○ **РУТЕНИЙ** (лат. ruthenium, от латинского названия России Ruthenia), Ru (читается «рутений»), химический элемент с атомным номером 44, атомная масса 101,07. Природный рутений состоит из семи стабильных изотопов:  $^{96}\text{Ru}$  (5,7% по массе),  $^{98}\text{Ru}$  (2,2%),  $^{99}\text{Ru}$  (12,8%),  $^{100}\text{Ru}$  (12,7%),  $^{102}\text{Ru}$  (31,3%) и  $^{104}\text{Ru}$  (18,3%). Конфигурация двух внешних электронных слоев  $4s^2 p^6 d^7 5s^1$ . Степени окисления +3, +4, +6 и +8 (валентности III, IV, VI и VIII).

○ Расположен в VIIIВ группе, в 5 периоде периодической системы. Входит в триаду рутений—[родий](#)—[палладий](#) и является химическим аналогом [платины](#).

○ Радиус атома 0,134 нм, радиус ионов:  $\text{Ru}^{3+}$  — 0,082 нм (координационное число 6),  $\text{Ru}^{4+}$  — 0,076 нм (6),  $\text{Ru}^{5+}$  — 0,071 нм (6),  $\text{Ru}^{7+}$  — 0,052 нм (4),  $\text{Ru}^{8+}$  — 0,050 нм (4). Энергии последовательной ионизации 7,366, 16,76, 28,47 эВ. Электроотрицательность по [Полингу](#) 1,42.

○

## История открытия

○ В 1844 в Казанском университете К. К. Клаус выделил из уральской самородной платины 6 г неизвестного ранее металла. Он определил его атомную массу, исследовал химические свойства и дал название.

○

## Нахождение в природе

○ Рутений — редкий рассеянный элемент. Содержание в земной коре менее  $5 \cdot 10^{-7}\%$ . Сопутствует платиновым металлам. Образует два собственных чрезвычайно редких минерала — лаурит  $\text{RuS}_2$  и рутенарсенид  $\text{RuAs}$ . Как примесь присутствует в некоторых полиметаллических рудах, например, в [халькопирите](#).

○

## Получение

○ Источник рутения — остатки, образующиеся после очистки платины или шлам, возникающий при электрохимическом рафинировании [Cu](#) и [Ni](#). Эти материалы подвергают сначала окислительному сплавлению с использованием пероксидов бария  $\text{Ba}_2\text{O}_2$  или натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Полученный сплав растворяют в воде и обрабатывают раствором сильным окислителем — газообразным хлором.

○ Образовавшийся при этом летучий оксид рутения  $\text{RuO}_4$  отгоняют из раствора при нагревании. Отогнанный тетраоксид поглощают соляной кислотой и осаждают из полученного раствора хлоррутенат аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ . Осадок прокаливают. Образовавшийся после прокаливания  $\text{RuO}_2$  восстанавливают до свободного металла [водородом](#).

## Физические и химические свойства

- Рутений — блестящий серебристый металл.
- Обладает гексагональной кристаллической решеткой, параметры решетки  $a = 0,27054$  нм,  $c = 0,42825$  нм. Плотность  $12,45$  кг/дм<sup>3</sup>. Температура плавления рутения  $2250^\circ\text{C}$ , температура кипения ок.  $4900^\circ\text{C}$ .
- По химическим свойствам — типичный платиновый металл. Стандартный электродный потенциал пары  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^0 +0,45$  В. Компактный рутений не окисляется кислородом воздуха при нагревании до  $930^\circ\text{C}$ , не реагирует с растворами сильных минеральных кислот и щелочей. Порошкообразный рутений при нагревании реагирует с кислородом с образованием диоксида рутения  $\text{RuO}_2$ . Со многими металлами рутений образует сплавы, с некоторыми металлами — интерметаллиды.
- Известно несколько оксидов рутения. При взаимодействии  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  с гидроксидом калия  $\text{KOH}$  и газообразным хлором, а также при действии на  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или других сильных окислителей возникает легколетучий тетраоксид  $\text{RuO}_4$ . Температура плавления золотисто-желтых кристаллов этого оксида  $+25,5^\circ\text{C}$ , температура кипения  $+27^\circ\text{C}$ . При нагревании выше  $100^\circ\text{C}$  он разлагается с отщеплением кислорода.
- Прокаливанием на воздухе такой соли рутения, как  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ , или гидроксида рутения  $\text{Ru}(\text{OH})_4$  получается темно-синий порошок диоксида рутения  $\text{RuO}_2$ . Он нерастворим в воде, кислотах и щелочах. При его сплавлении с основными оксидами типа  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  и другими образуются рутенаты  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{BaRuO}_3$  и  $\text{PbRuO}_3$ .
- Для рутения в разных степенях окисления характерно образование комплексных соединений. При длительном нагревании растворов соединений трехвалентного рутения в аммиачной среде образуется «красная рутениевая соль» состава  $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Взаимодействием  $\text{RuO}_4$  с раствором хлорида калия в среде соляной кислоты получают «бурую соль» состава  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  — промежуточное вещество при извлечении рутения из природных материалов. Некоторые комплексы рутения позволяют химически связать даже такое химически инертное вещество, как атмосферный азот. В 1962 было получено комплексное соединение рутения с молекулярным азотом его состав:  
 $[(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]\text{Cl}_6$ . Позднее были синтезированы более простые комплексы рутения с молекулярным азотом, например,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ . При переработке облученного ядерного горячего рутений обычно извлекают в виде

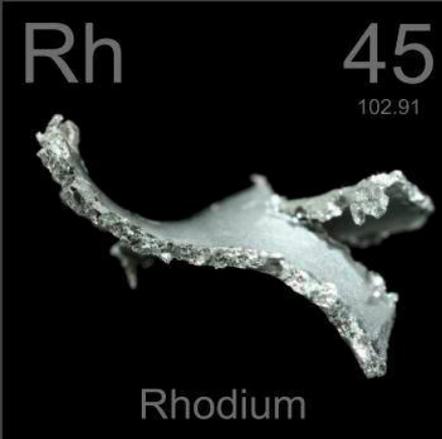
## ⦿ Применение

- ⦿ Рутений входит в состав сплавов с платиной и иридием, используемых для изготовления фильер при получении стекловолокна и вискозы. Сплав рутения с иридием, осмием и вольфрамом применяется при изготовлении перьев высококачественных авторучек. Коррозионно-стойкие сплавы рутения, платины и Pd служат для изготовления контактов в измерительных приборах. Многие сплавы рутения — с лантаном, церием, скандинавием, иттрием — обладают сверхпроводимостью.
- ⦿ Металлический рутений и его сплавы с палладием используются как катализаторы реакций гидрирования и дегидрирования. Рутениевая соль ( $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) находит применение при гистологических исследованиях в медицине и как вещество для окраски фарфора.



## Физиологическое действие

- ⦿ Летучие и растворимые соединения рутения вызывают аллергию, раздражают слизистые оболочки, вызывают их изъязвление. ПДК для содержания аэрозоля  $\text{RuO}_2$  в воздухе рабочих помещений  $1 \text{ мг/м}^3$ .



Rhodium



**РОДИЙ** (лат. Rhodium), Rh (читается «родий»), химический элемент с атомным номером 45, атомная масса 102,9055. В природе представлен одним стабильным нуклидом  $^{103}\text{Rh}$ . Расположен в VIIB группе, 5 периода периодической системы.

Принадлежит к числу [платиновых](#) металлов. Входит в триаду родий-[рутений](#) -[палладий](#).

Конфигурация двух внешних электронных слоев  $4s^2p^6d^85s^1$ . Получены соединения со степенями окисления от 0 до +6 (валентности от 0 до VI). Наиболее устойчивы соединения со степенью окисления родия +3.

Радиус атома 0,1342 нм, радиус ионов (для координационного числа 6):  $\text{Rh}^{3+}$  — 0,081 нм,  $\text{Rh}^{4+}$  — 0,074 нм,  $\text{Rh}^{5+}$  — 0,069 нм. Энергии последовательной ионизации нейтрального атома соответствуют 7,46, 18,08 и 31,04 эВ. Сродство к электрону 1,68 эВ. Электроотрицательность по [Полингу](#) 2,28.

# История открытия.

- В 1803 английский ученый [У. Г. Волластон](#) исследовал фильтрат, полученный после растворения самородной южноамериканской платины в [царской водке](#). В 1804 он выделил из этого фильтрата розовато-красный порошок, последующее прокалывание которого в атмосфере водорода привело к получению порошка нового металла — родия. Название происходит от греческого rhodon — роза, по розовато-красному цвету его солей

○

## Содержание в природе

- Содержание родия в земной коре  $1 \cdot 10^{-7}\%$  по массе. В природе встречается в виде сплавов с платиновыми металлами, входит в состав самородной платины и минералов группы осмистого иридия. В виде примесей встречается в мышьяковистых, сурьмяных и сернистых соединений платиновых металлов, сопутствующих медно-никелевым сульфидным рудам.

○

## Получение

- Промышленное извлечение родия основано на классическом выделении и разделении платиновых металлов из руд (см. [иридий](#)) и реже на экстракции комплексных соединений различными растворителями. После выделения платины и палладия родий концентрируется в маточных растворах. Из этих растворов его выделяют в виде аммиаката  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .
- Далее раствор  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  восстанавливают муравьиной кислотой до родиевой черни. При её нагревании в атмосфере водорода до  $1000^\circ\text{C}$  получают родиевую губку. Чистую родиевую губку переплавляют методом индукционного нагрева в атмосфере инертного газа.

## Физические и химические свойства

- Родий — серебристо-белый металл. Обладает гранцентрированной кубической решеткой типа меди, параметр элементарной ячейки  $a = 0,3803$  нм. Плотность при  $20^\circ\text{C}$   $12,41$  г/см<sup>3</sup>. Температура плавления  $1963^\circ\text{C}$ , кипения  $3727^\circ\text{C}$ . Проявляет свойства [парамагнетика](#). Отражательная способность поверхности родия 80% для видимой части спектра. В ряду напряжений металлов родий стоит правее водорода и с неокисляющими кислотами и водой не реагирует.
- Родий характеризуется высокой химической устойчивостью. С неметаллами он взаимодействует только при температуре красного каления. Мелкоизмельченный родий медленно окисляется только при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ :
- $4\text{Rh} + 3\text{O}_2 = 2\text{Rh}_2\text{O}_3$ .
- При нагревании родий медленно взаимодействует с концентрированной серной кислотой, раствором [гипохлорита](#) натрия  $\text{NaClO}$  и бромоводорода  $\text{HBr}$ . При спекании реагирует с расплавами  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{BaO}_2$ :
- $2\text{Rh} + 6\text{KHSO}_4 = 2\text{K}_3\text{Rh}(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ ;
- $2\text{Rh} + 3\text{BaO}_2 = \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{BaO}$ .
- В присутствии хлоридов щелочных металлов, когда есть возможность образовывать комплексы  $[\text{RhX}_3]^{3-}$ , родий взаимодействует с хлором, например:
- $2\text{Rh} + 6\text{NaCl} + \text{Cl}_2 = 2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ .
- При действии на водные растворы солей и комплексов родия (III) щелочами образуется осадок гидроксида родия  $\text{Rh}(\text{OH})_3$ :
- $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 3\text{NaOH} = \text{Rh}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl}$ .
- Гидроксид и оксид родия (III) проявляют основные свойства и взаимодействуют с кислотами с образованием комплексов  $\text{Rh}(\text{III})$ :
- $\text{Rh}_2\text{O}_3 + 12\text{HCl} = 2\text{H}_3\text{RhCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Rh}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} = \text{H}_3\text{RhCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ .
- Высшую степень окисления +6 родий проявляет в гексафториде  $\text{RhF}_6$ , который образуется при прямом сжигании родия во фторе. Соединение неустойчиво. В отсутствие паров воды гексафторид окисляет свободный хлор или  $\text{NO}$ :
- $2\text{RhF}_6 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{RhF}_3 + 6\text{ClF}$ .
- В низших степенях окисления (I) и (II) родий образует комплексные соединения.

## Применение

- Основное применение родия — производство сплавов на основе платины для стеклоплавильных аппаратов, изготовление тиглей в производстве оптического стекла и монокристаллов; нанесение защитных покрытий на электрические контакты, нанесение зеркальных покрытий в производстве рефлекторов, прожекторов, технических зеркал; получение сплавов для дожигания выхлопных газов автомобильных двигателей. Родий находит также применение при изготовлении высокотемпературных термопар в виде сплава с платиной или иридием, в качестве катализатора в органическом синтезе.



⦿ **ПАЛЛАДИЙ** (лат. Palladium, по названию одного из крупнейших астероидов Паллада), Pd (читается «палладий»), химический элемент с атомным номером 46, атомная масса 106,42. Природный палладий состоит из шести стабильных изотопов  $^{102}\text{Pd}$  (1,00%),  $^{104}\text{Pd}$  (11,14%),  $^{105}\text{Pd}$  (22,33%),  $^{106}\text{Pd}$  (27,33%),  $^{108}\text{Pd}$  (26,46%) и  $^{110}\text{Pd}$  (11,72%). Наиболее долгоживущий — искусственный радиоактивный изотоп  $^{107}\text{Pd}$  ( $T_{1/2}$  7 млн. лет).

Многочисленные изотопы палладия образуются при делении ядер U и Pu. В современных ядерных реакторах на 1 тонну топлива при 3%-м выгорании образуется 1,5 кг Pd.

- ⦿ Конфигурация двух внешних электронных слоев  $4s^2p^6d^{10}5s^0$ . Расположен в VIIIВ группе 5 периоде периодической системы элементов. Вместе с [рутением](#) и [родием](#) образует триаду элементов. Относится к [платиновым металлам](#).
- ⦿ Степени окисления 0, +1, +2 (наиболее часто), +3, +4 (часто), +5, +6 (очень редко).
- ⦿ Радиус атома 0,137 нм, ионный радиус  $\text{Pd}^{2+}$  0,078 (координационное число 4), 0,100 (6),  $\text{Pd}^{4+}$  0,064 (6). Энергии последовательной ионизации 8,336, 19,428, 32,95 эВ. Электроотрицательность по [Полингу](#) 2,2.

## История открытия

- Палладий открыт в 1803 [У. Х. Волластоном](#) при изучении самородной платины.



## Нахождение в природе

- Палладий — один из наиболее редких элементов. Содержание в земной коре  $1 \cdot 10^{-6}\%$  по массе. Встречается в самородном виде, в виде сплавов (палладистая платина, до 39% Pd) и соединений (аллопалладий содержит примеси Cu, Hg, Pt, Ru), в виде сплавов. Известно около 30 минералов, содержащих Pd: палладит PdO, станнопалладит Pd<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, стибнопалладит Sb<sub>3</sub>Pd, бреггит (Pd,Pt,Ni)S.



## Получение

- Извлечение палладия начинается с выделения и разделения платиновых металлов. Из полученного концентрированного раствора соединений платиновых металлов сначала осаждают [золото](#) и платину, затем Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Далее палладий в виде Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> очищают от примесей других металлов перекристаллизацией из раствора NH<sub>4</sub>Cl. Полученную соль прокалывают в восстановительной атмосфере:
- $$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 = \text{Pd} + \text{N}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2.$$
- Приготовленный порошок палладия переплавляют в слитки. Восстанавливая растворы солей палладия, получают мелкокристаллический Pd — палладиевую чернь.

## Физические и химические свойства

- Палладий — серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической решеткой типа Cu,  $a = 0,38902$  нм. Температура плавления  $1554^{\circ}\text{C}$ , кипения  $2940^{\circ}\text{C}$  плотностью  $12,02$  г/см<sup>3</sup>. Проявляет свойства парамагнетика.
- По химическому поведению Pd близок к платине. Обладает уникальной способностью растворять водород: в 1 объеме Pd при нормальных условиях растворяется 800 объемов H<sub>2</sub>. Если Pd, поглотивший H<sub>2</sub>, вынести на воздух, то он потеряет весь H<sub>2</sub>.
- Палладий пластичен, микродобавки [никеля](#) или рутения улучшают механические свойства Pd.
- В ряду стандартных потенциалов палладий расположен правее водорода и с неокисляющими кислотами и водой не реагирует. Это самый активный платиновый металл.
- Pd устойчив к окислению при нагревании на воздухе до  $300^{\circ}\text{C}$ . При  $350-800^{\circ}\text{C}$  Pd окисляется с образованием оксида PdO:  
 $2\text{Pd} + \text{O}_2 = 2\text{PdO}$
- Выше  $850^{\circ}\text{C}$  оксид палладия PdO разлагается на металл и [кислород](#), и при этих температурах Pd устойчив к окислению.
- Палладий растворяется в [царской водке](#):  
 $3\text{Pd} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PdCl}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$
- В отличие от других платиновых металлов, палладий растворяется в горячих азотной и серной кислотах:  
 $\text{Pd} + 4\text{HNO}_3 = \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Pd} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PdSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- При комнатной температуре реагирует с влажными Cl<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>:  
 $\text{Pd} + \text{Cl}_2 = \text{PdCl}_2$
- Кристаллический PdCl<sub>2</sub> имеет цепочечное строение, каждый атом палладия в нем находится в центре квадрата, вершины которого образованы атомами хлора:
- В присутствии хлоридов Pd образует комплексы:  
 $\text{Pd} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{PdCl}_6$
- При нагревании Pd реагирует с [фтором](#), [серой](#), [селеном](#), [теллуром](#), [мышьяком](#) и [кремнием](#).
- При гидролизе солей палладия (II, III, IV) получены черный гидроксид Pd(OH)<sub>2</sub>, шоколадно-черный Pd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и темно красный PdO<sub>2</sub>.  
 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Pd}(\text{OH})_2 + 4\text{NaCl}$
- Все эти соединения проявляют сильные окислительные свойства.
- Оксиды палладия (III) и (IV) при нагревании теряют кислород и переходят в PdO:  
 $2\text{Pd}_2\text{O}_3 = 4\text{PdO} + \text{O}_2$ ,  
 $2\text{PdO}_2 = 2\text{PdO} + \text{O}_2$
- Гидроксид палладия (II) проявляет [амфотерные](#) свойства:  
 $\text{Pd}(\text{OH})_2 + 4\text{HCl} = \text{H}_2\text{PdCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{Pd}(\text{OH})_4$
- Известны интенсивно окрашенные аммиачные комплексы  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  и комплексные соединения, в которых Pd является анионом —  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2][\text{PdCl}_4]$ .
- Благодаря квадратному строению, многие комплексы Pd (II) обладают оптической [изомерией](#).

## ○ Применение

- Палладий используется для изготовления специальной химической посуды, стойких к коррозии деталей высокоточных измерительных приборов. Из Pd и его сплавов изготавливают медицинские инструменты, детали кардиостимуляторов, зубные протезы, некоторые лекарственные средства. Палладий используется для глубокой очистки водорода, в электронике.
- Палладий и его соединения являются катализаторами химических процессов.

Драгоценный металл платиновой группы, в природе.



Copyright © 2004 Theodore W. Gray

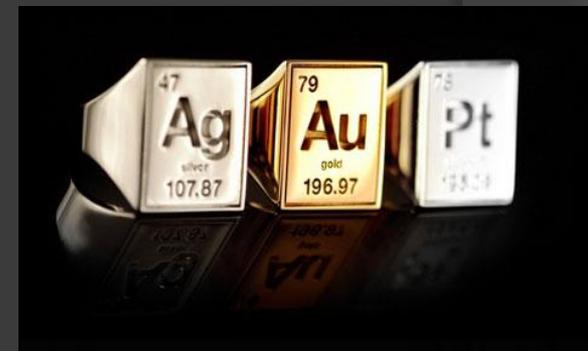
Блумберг (Bloomberg). драгоценного. металла. в том числе ювелирных.



Осмий, благородный металл, схожий с платиной, которая уже.



Благородные металлы получили свое название и широкое.



- ◎ Выполнена ученица 11 А класса
- ◎ МБОУ»СОШ№6» г. Чебоксары
- ◎ 2013 год.