



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

M13_P25

SREBRO I ZLATO

- *Otkriće:* 3000 god pre Hrista
- *Ime:* anglosaksnsko „*siolfur*“, latinsko „*argentum*“

Atomski broj	47
Grupa	11
Perioda	5
Kategorija	d-metal
A_r	107,868
Elek. konf.	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹



- *Otkriće:* 3000 god pre Hrista
- *Ime:* anglosaksnsko ime za metal, latinsko „*aurum*“

Atomski broj	79
Grupa	11
Perioda	6
Kategorija	d-metal
A_r	196,967
Elek. konf.	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹



➤ Srebro (Ag) i zlato (Au) su retki i rasejani metali i sa njima je Zemljina kora vrlo siromašna.

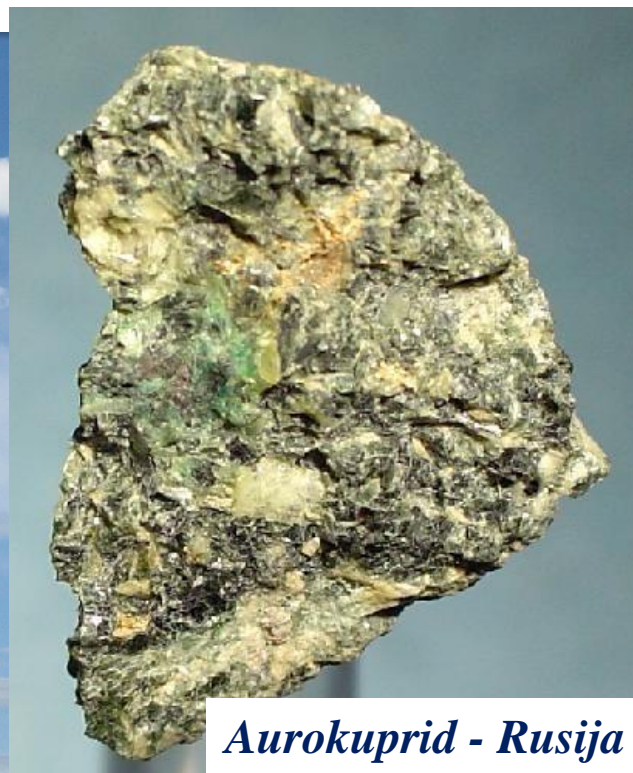
➤ Zlata ima skoro 20 puta manje nego srebra, a više hiljada puta manje nego bakra.

➤ U meteoritima ima zlata više nego u svim tipovima Zemljine kore, a kako je njihov sastav približan sastavu jezgra planete, to je i osnova pretpostavke da postoji značajna koncentracija zlata sa drugim retkim metalima u jezgru Zemlje.

- Ovi metali su u prirodi široko rasprostranjeni u slobodnom stanju, u elementarnom obliku, ali i u obliku sulfida, selenida, telurida i arsenida.
- Poznata su 22 minerala zlata, od kojih su 13 tipa intermetalnih jedinjenja i čvrstih rastvora (*elektrum* – Ag–Au, *aurokuprid* – AuCu₃ i Au₂Cu₃, *rodit* – Au–Pt–Ir–Pd), a 9 su teluridi (*silvanit* – (Au, Ag)Te₄, *krenerit* (Au, Ag)Te₇).



Silvanit - Kolorado



Aurokuprid - Rusija

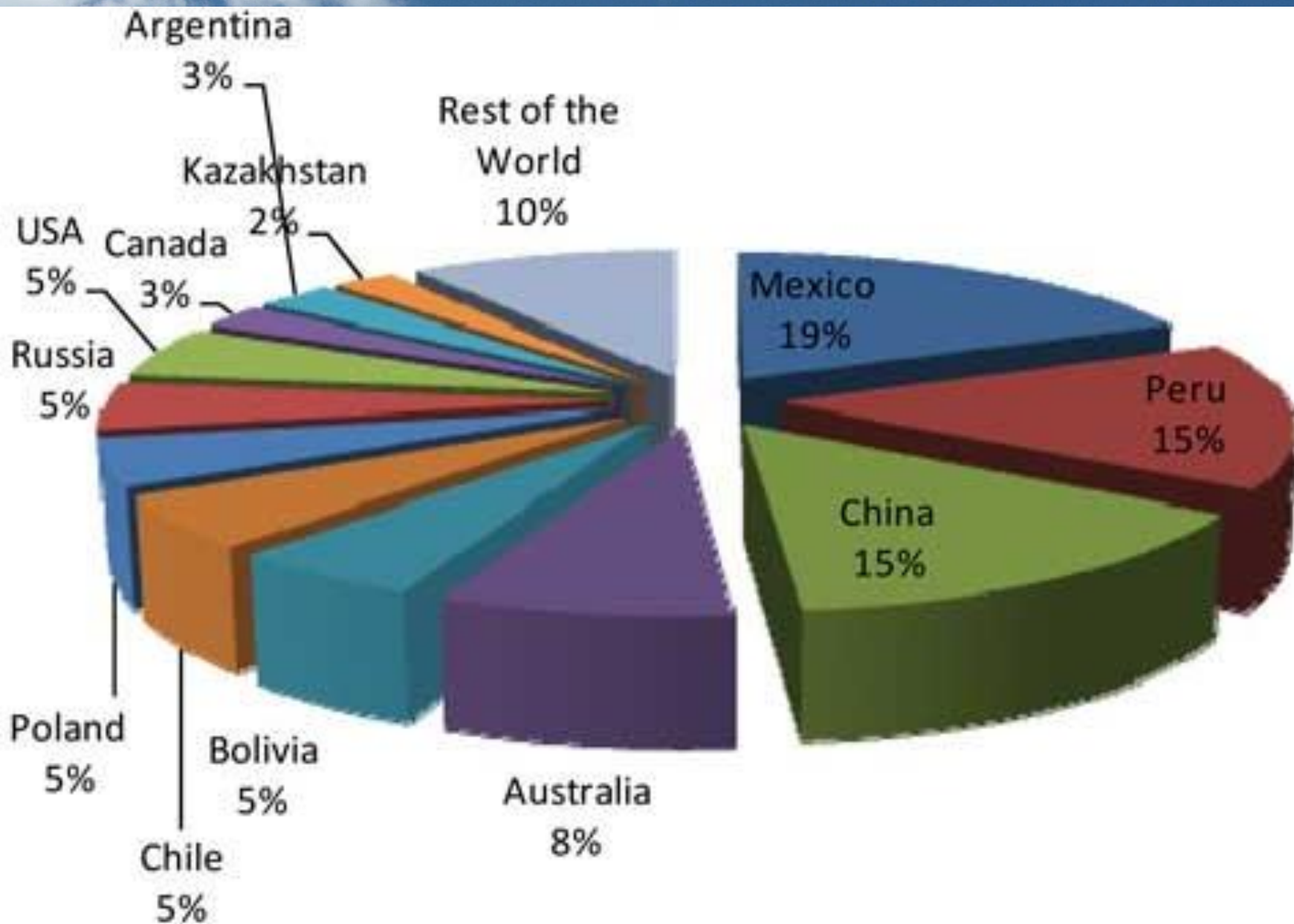


Iglice elektruma u kvarcu

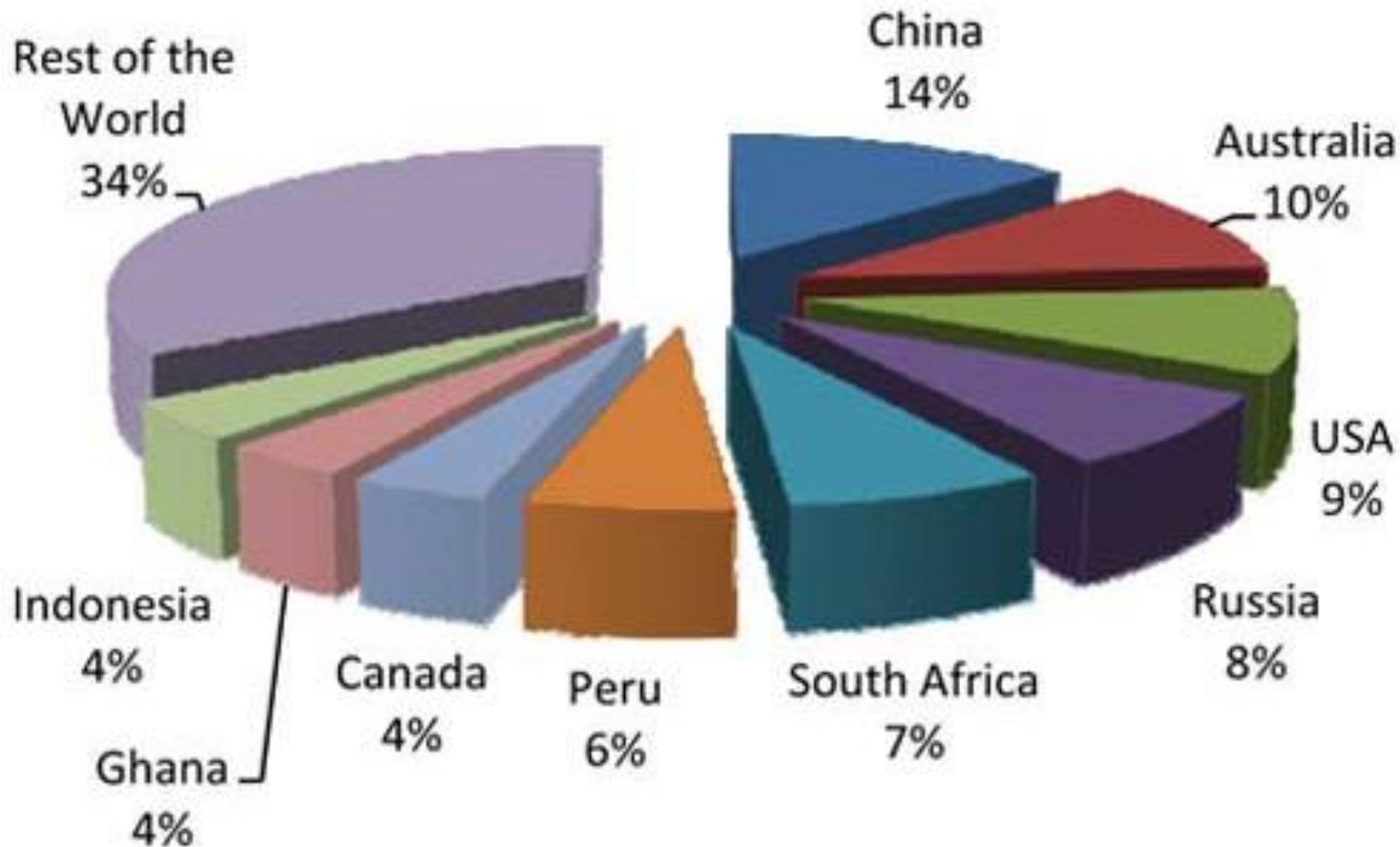
- Srebro se može naći u oko 40 minerala, u koje osim samorodnih metala i telurida spadaju i selenidi, arsenidi, zatim sulfidni mineral *argentit* – Ag_2S .
- Srebro je inače pratilac ruda olova i bakra.



➤ Svetska proizvodnja srebra (2010)



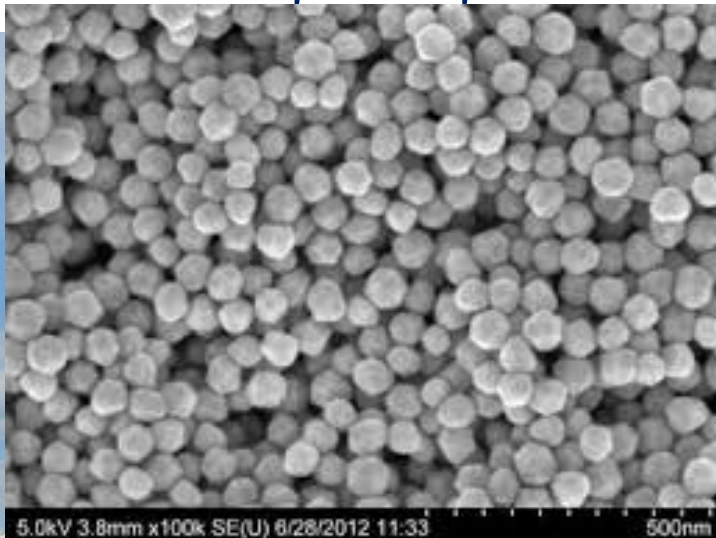
➤ Svetska proizvodnja zlata (2010)



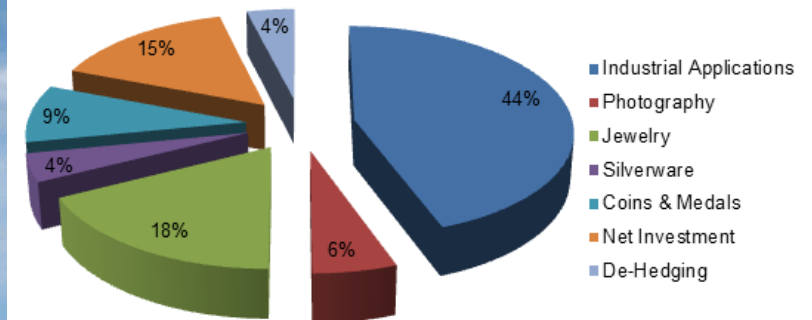


➤ *Srebro:*

- Juvelirstvo – srebro 925 (92,5% srebra a ostatak bakar ili neki drugi metal)
- Srebrna ogledala
- Stomatologija (materijali na bazi legura srebra)
- Srebro-bromid i srebro-jodid – fotografija
- Antibakterijsko dejstvo – srebro nanočestice



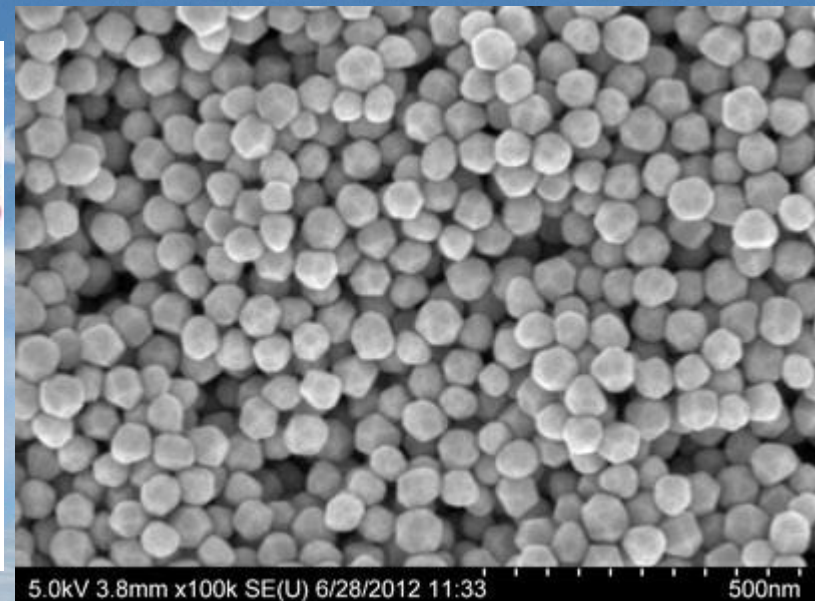
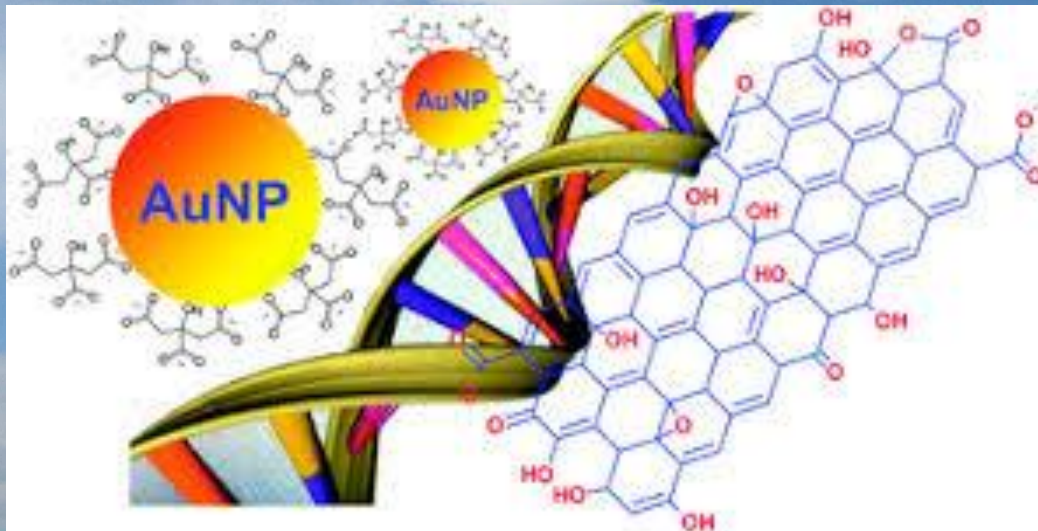
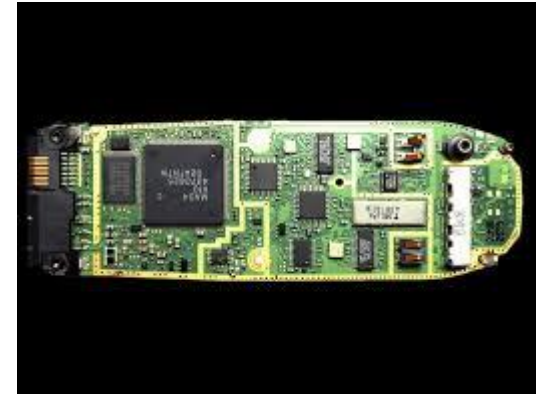
Silver Demand 2012



BullionVault via Silver Institute/World Silver Survey

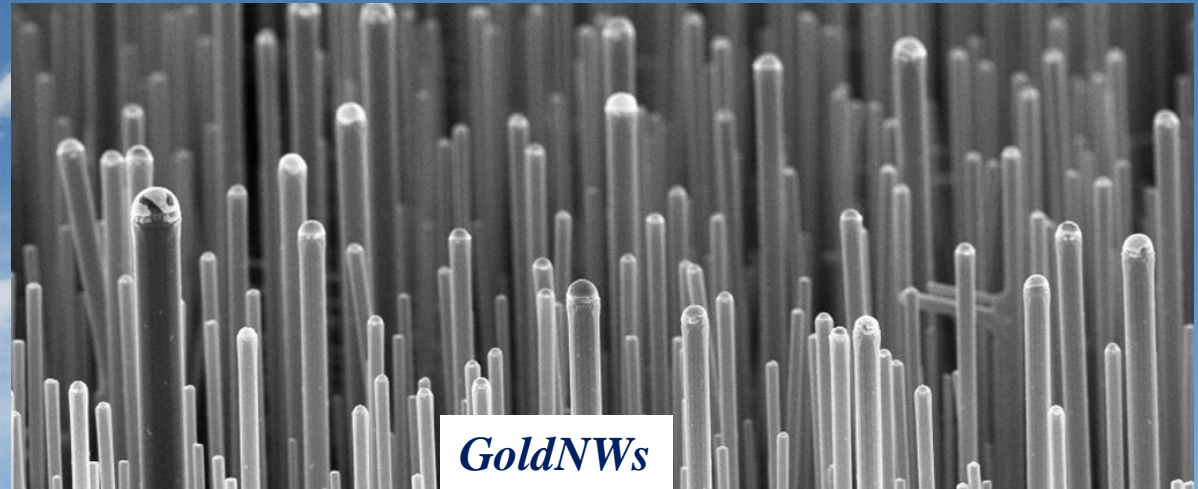
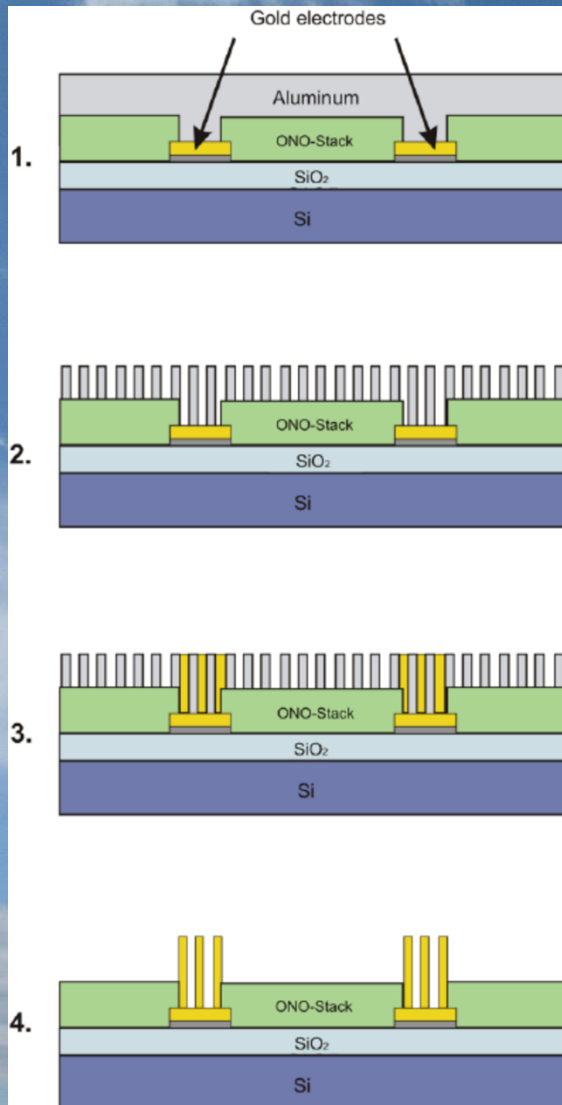
➤ Zlato:

- Juvelirstvo – karat (% zlata u leguri): 24 karatno zlato je čisto zlato, 18-to i 9-to karatno zlato se najčešće koristi.
- Pozlaćivanje
- Stomatologija
- Elektornika
- Nanočestice – katalizatori, medicina



➤ Zlato:

- Nanowires (nanožice): medicina, farmacija ...



Fizičke osobine

Srebro			
Group	11	Melting point	961.78°C, 1763.2°F, 1234.93 K
Period	5	Boiling point	2162°C, 3924°F, 2435 K
Block	d	Density (g cm ⁻³)	10.5
Atomic number	47	Relative atomic mass	107.868
State at 20°C	Solid	Key isotopes	¹⁰⁷ Ag
Electron configuration	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	CAS number	7440-22-4
ChemSpider ID	22394	ChemSpider is a free chemical structure database	

Atomic data								
Atomic radius, non-bonded (Å)	2.11	Covalent radius (Å)		1.36				
Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	125.624	Electronegativity (Pauling scale)		1.93				
Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	730.995	2072.26	3360.58	-	-	-	-	-

▼ Zlato ?

■ Group	11	■ Melting point	1064.18°C, 1947.52°F, 1337.33 K
■ Period	6	■ Boiling point	2836°C, 5137°F, 3109 K
■ Block	d	■ Density (g cm ⁻³)	19.3
■ Atomic number	79	■ Relative atomic mass	196.967
■ State at 20°C	Solid	■ Key isotopes	¹⁹⁷ Au
■ Electron configuration	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	■ CAS number	7440-57-5
■ ChemSpider ID	22421	ChemSpider is a free chemical structure database	

▼ Atomic data ?

■ Atomic radius, non-bonded (Å)	2.14		■ Covalent radius (Å)		1.30			
■ Electron affinity (kJ mol ⁻¹)	222.749		■ Electronegativity (Pauling scale)		2.4			
■ Ionisation energies (kJ mol ⁻¹)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th
	890.128	1949	-	-	-	-	-	-

- Srebro je beli, sjajan, mekan, kovni metal visoke toplotne i elektroprovodljivosti.
- Manje je reaktivan od bakra, ali sa sumporom i sumporvodonikom lako reaguje i tamni na površini.
- Rastvara se u kiselinama koja su dobra oksidaciona sredstva i u rastvoru cijanida u prisustvu kiseonika ili vodonik peroksida:



- Reakcija rastvaranja argentita je osnova cijanidnog postupka dobijanja srebra i mogućnost za izdvajanje ovog metala iz siromašnih ruda u postupku tzv. “izluživanja”.

- Zlato je mek, žuti metal, izuzetne plastičnosti i kovnosti; na primer 28g Au može se iskovati u list površine 28m².
- Prema hemijskim osobinama zlato je inertno i ne reaguje sa kiseonikom, sumporom i halogenim elementima pod običnim uslovima.
- Rastvara se u “carskoj vodi” i u cijanidnim rastvorima u prisustvu kiseonika ili vodonik peroksida, gradeći pri tome stabilan rastvorni kompleks [Au(CN)₂]⁻ slično kao i srebro.



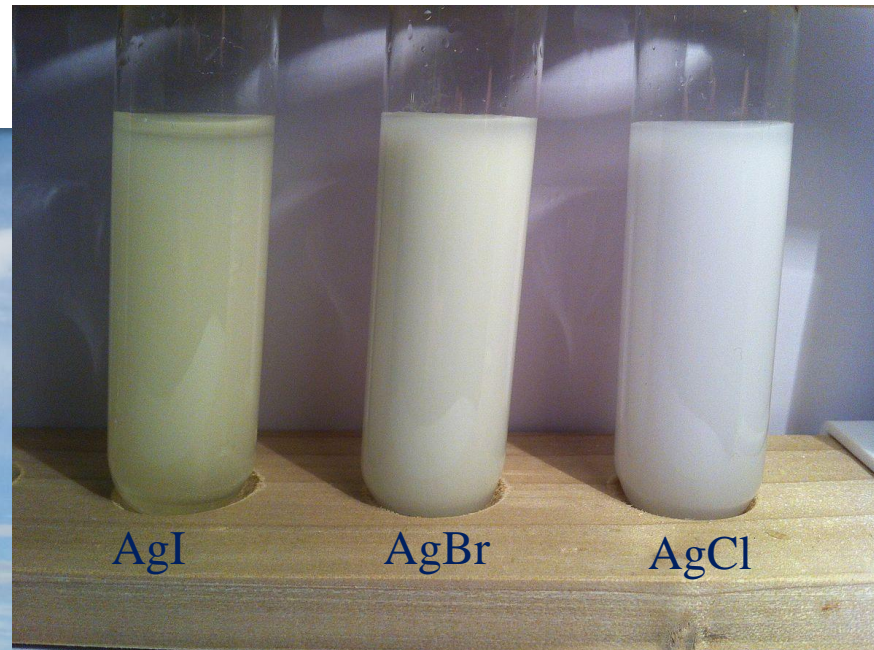
- Zbog izuzetne lepote i retkosti, zlato se u celom svetu koristi za izradu nakita i dragocenosti, a čini i monetarnu podlogu svake zemlje, pa je stoga metal čija su ležišta i rude od izvanrednog ekonomskog značaja za privredu jedne zemlje.
- Prema elektronskoj konfiguraciji M: $[]ns^1(n-1)d^{10}$, ovi elementi imaju po jedan elektron u *s*-energetskom podnivou iznad popunjenog *d*-podnivoa predhodnog nivoa i mogućnost da najlakše nagrade M^+ -jon.
- U hemiji srebra, to je naznačajnije oksidaciono stanje, u hemiji bakra to je M^{2+} -jon a u hemiji zlata M^{3+} -jon.

Jedinjenja Ag(I)

- Najstabilnije oksidaciono stanje srebra je Ag^+ -jon i on gradi najveći broj jedinjenja ovog metala.
- U vodenim rastvorima postoji Ag^+ -jon, ali soli srebra ne sadrže akva jone, to su sve bezvodne supstance kao AgNO_3 , AgClO_3 , AgClO_4 .
- Teško rastvorni sulfat i acetat srebra su takođe bezvodne soli. Srebro halogenidi- AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) su kristalne supstance sa strukturom tipa NaCl mada su interakcije $\text{Ag} \cdots \text{X}$ pretežno kovalentnog karaktera. Cijanid srebra ima na primer lančanu strukturu

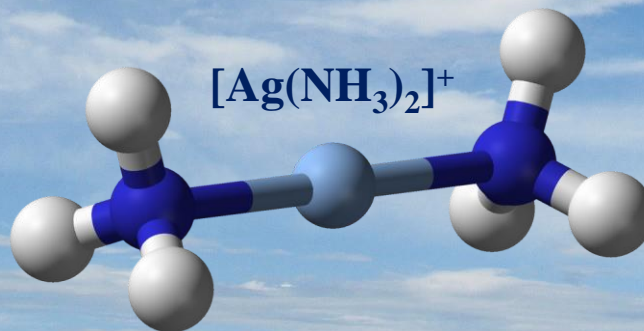


- U hemiji srebra(I), od binarnih jedinjenja postoje oksid Ag_2O i crni sulfid Ag_2S koji se najčešće stvara na površini srebrnih predmeta, a lako se redukuje aluminijumom u razblaženom rastvoru Na_2CO_3 .
- Sa halogenidima, Ag(I) gradi teško rastvorne taloge AgCl , AgBr , AgI kod kojih sa opadanjem rastvorljivosti, raste stepen obojenosti u nizu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.



Kompleksi Ag(I), d¹⁰ konfiguracija

- Postoje brojni kompleksi Ag(I) i to kako u rastvoru, tako i u kristalnom stanju sa ligandima koji grade i π -veze, ali i sa onima koji nemaju tu sposobnost.
- Najstabilniji su linearni kompleksi sa koordinacionim brojem Ag 2; na primer $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- Sa ligandima koji poseduju $d\pi$ - donorske osobine, a koordiniraju se preko S, Se, P ili As, srebro gradi komplekse sa koordinacionim brojevima 3 i 4 opštih formula $[\text{AgL}_4]^+$, $[\text{AgL}_3\text{X}]$, $[\text{AgL}_2\text{X}_2]^-$.



Jedinjenja srebra(II), d⁹ konfiguracija

- Izvan okvira kompleksnih jedinjenja, srebro(II) gradi oksid AgO i fluorid. Rastvaranjem oksida u nitratnoj kiselini nastaje *paramagnetni Ag²⁺- jon koji je jako oksidaciono sredstvo*:



$$E^{\circ} = + 1,94\text{V}$$

- Ovaj jon se stabilizuje građenjem kompleksnih jedinjenja sa određenim tipovima liganada. Generalno, kompleksi Ag(II) sa heterocikličnim N – donor ligandima nastaju oksidacijom rastvora Ag⁺ sa K₂S₂O₈ u prisustvu liganada, a talože se u obliku crvenih ili braon kristala. Ovi molekuli tipa [AgL₄]X₂ ili [Ag(L–L)₂]X₂ su kvadratno planarne koordinacije i nastaju sa piridinom, piridinkarboksilatima, pirazinom, 1,10-fenantrolinom i 2,2'-bipiridilom. Srebro(II) gradi i stabilan ditiokarbamat [(R₂NCS₂)₂]Ag.

Jedinjenja zlata

- Kao plemenit metal, zlato teško stupa u reakcije sa drugim elementima i ta inertnost se vidi iz vrednosti standardnih elektrodnih potencijala u odsustvu liganada sa kojima se može kompleksirati.
- Da bi zlato stupilo u reakciju, treba da se oksiduje, tj. da se odigra neka od reakcija:



- Ove reakcije mogu teći samo u prisustvu dovoljno jakih oksidacionih sredstava. Visoke vrednosti elektrodnih potencijala su posledica male stabilnosti akva jona $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ i $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

- U prisustvu liganada sa kojima gradi stabilne komplekse, vrednost potencijala opada i moguće su reakcije:



- Zato se zlato rastvara u “*carskoj vodi*” jer sa hloridom gradi stabilan tetrahloroaurat(III)- jon:



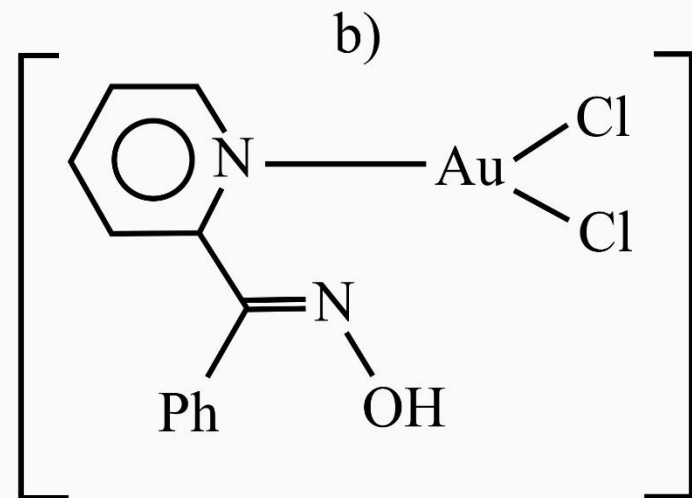
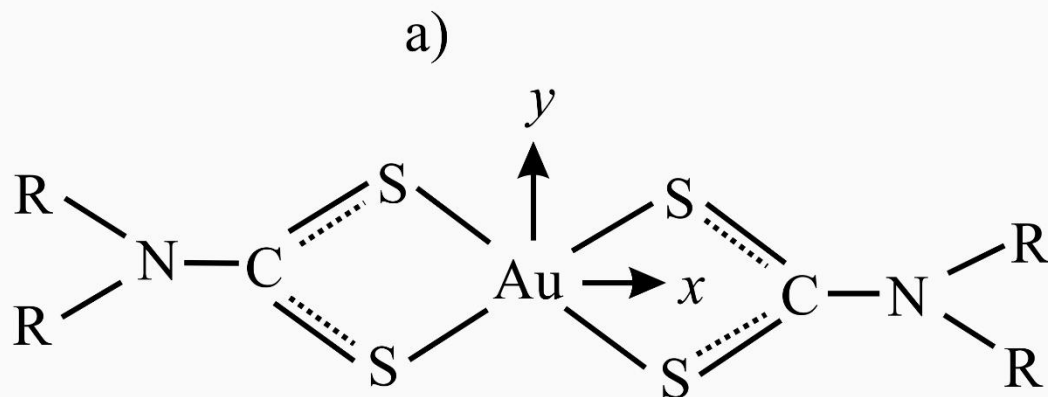
- U prisustvu cijanida, Au može da oksiduje i kiseonik iz vazduha, a pri tom nastaje jon $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.
- Au(I)- jon je nestabilan i lako se disproportioniše:



- Hemija zlata(I), d^{10} - konfiguracije je hemija kompleksnih jedinjenja anjonskog tipa $[AuX_2]^-$.
- Au je plemeniti metal i pod običnim uslovima ne gradi binarna jedinjenja i uobičajene soli, ali u hemiji Au je poznato preko 1000 jedinjenja uglavnom kompleksnog tipa.
- Sa ligandima koji se vezuju preko **N**- atoma, to su izocijanati, amido i amino kompleksi, zatim sa **P**- donor ligandima, to su kompleksi polisupstituisanih fosfina, sa **S**- donor ligandima, to su tiosulfitni i dialkilsulfidni kompleksi, potom kompleksi sa ditiokarbamatom i njegovim derivatima i brojni halogenidni anjonski kompleksi.

- Pozlaćivanje se izvodi sa kompleksom $K[Au(CN)_2]$, za ulepšavanje stakla i keramike, primenjuju se tiolatni i fosfinski kompleksi Au koji posle pirolize oslobađaju metalno zlato.
- **Jedinjenja Au(II)**, d^9 - konfiguracije, su vrlo retka, teško nastaju, a lako se disproporcionišu ili oksiduju.
- Brojni kompleksi, čija empirijska formula daje mogućnost da se posmatraju kao kompleksi Au(II) su dijamagnetna smeša Au(I) i Au(III) jedinjenja.
- Ispitivanja ESR spektroskopijom su pokazala da postoje stvarni paramagnetni kompleksi zlata sa 1,1,2,2 ditiolatima tipa $[Au(S_2CNR_2)_2]$, zatim sa N,N-dietilditiokarbamatom.

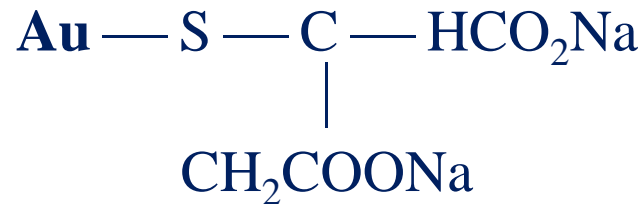
- Prosta binarna jedinjenja $Au(III)$ nisu stabilna na vazduhu.
- U hemiji $Au(III)$ postoje brojna kompleksna i klasterna jedinjenja sa različitim ligandima koji se vezuju za jon metala preko C, N, S, P i skoro svi imaju kvadratno-planarnu koordinaciju jona metala i dijamagnetni su.



Kvadratno planarni kompleks $Au(II)$ sa N,N-dialkilditiokarbamatom i helatni kompleks $Au(III)$

Primena kompleksa Au u medicini

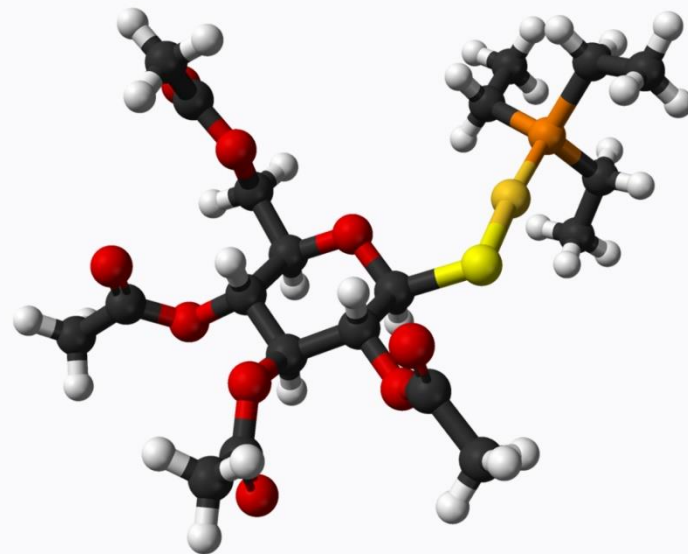
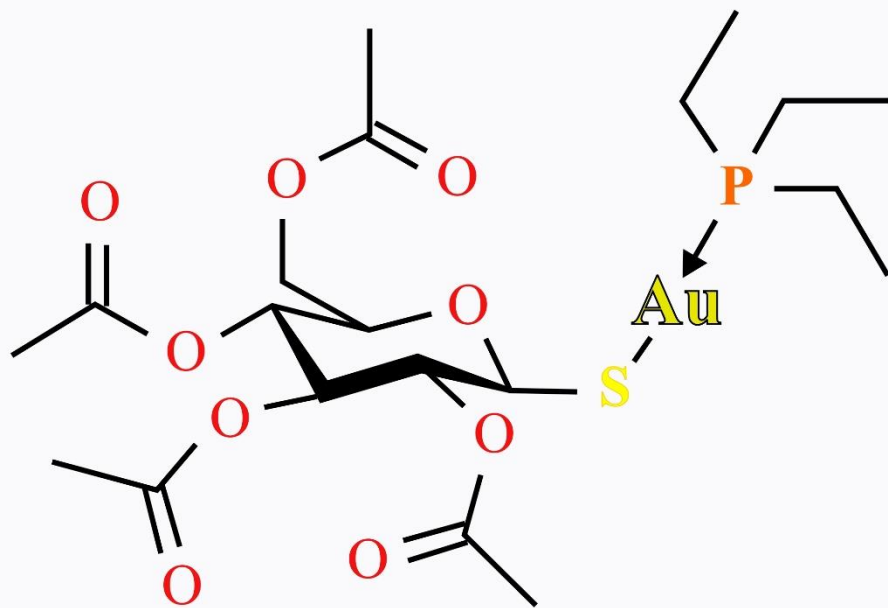
- U terapiji reumatnog artritisa primenjuju se neki lekovi na bazi kompleksa Au(I) u kojima postoji aktivna grupa Au – S, tzv. hrizoterapija, kao miokrizin i solganol tioglukonat Au(II):



Na-tiomalat Au(I) u preparatu **miokrizin**



- Neki derivati Au sa tercijskim fosfinima takođe su lekovi protiv artritisa i imaju aktivnu grupu - SAuPEt₃ kao na primer kompleks sa slike:



Auronofil, kompleks Au(III)

- Derivati solganola sa trisupstituisanim fosfinom su vrlo efikasni preparati jer se bolje rastvaraju u lipidima pa se tako bolje i raspoređuju u organizmu.
- Mehanizam dejstva ovih preparata zasniva se na tome što se Au koncentriše u delovima tkiva sa zapaljenskim procesima i verovatno tio...Au inhibira fermente sa slobodnom S – H grupom (kiselu fosfatazu, β -glukuronazu, katepsin i glikozamin-6-fosfatazu). Analogno dejstvo ima prema svim S – H fermentima pošto se Au(I) vezuje za tio grupe, zbog afiniteta ove meke Lewis-ove kiseline prema nekim Lewis-ovim bazama. Inhibitorski efekat se ne registruje ako se istovremeno uvedu u organizam i lekovi sa drugim merkapto- grupama (cistein, DL- penicilin) koje uspešno konkurišu fermentima za vezivanje sa zlatom.

- Kompleks $[\text{AuCl}_4]^-$ može da se vezuje u komponentama DNK sa azotom u molekulu (purinske i pirimidinske baze), slično ponašanju *cis*-diamindihloro platine(II). Tiomalat Au(I) inhibira sintezu DNK u limfocitima nekih životinja, $[\text{AuCl}_5(5\text{-diazouracil})_2]^+\text{Cl}^-$ i poznat je antikancer agens.
- Zlato je toksičan metal i u hirzoterapiji se oko 20% unetog metala izlučuju za dve nedelje, a lako se nagomilava u timusu, jetri, hipotalamusu, pa se tokom terapije daju agensi koji sa zlatom grade stabilne helate i tako smanje neželjene i štetne efekte koji prate primenu lekovitih preparata ovog metala.