Reakcije i primjena spojeva srebra

Leko, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:231497

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marija Leko

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

REAKCIJE I PRIMJENA SPOJEVA SREBRA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Nevenka Poje

Zagreb, 2018.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	24. kolovoza 2018.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	21. rujna 2018.

Mentor rada: doc.dr.sc. Nevenka Poje Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VII
§ 1. UVOD 1
1.1. Što je srebro? 1
1.2. Prirodni izvori i dobivanje čistog metala 2
1.3. Povijesni pregled 4
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME 6
2.1. Reakcije srebra i njegovih spojeva 6
2.1.1. Reakcije elementarnog srebra *6*
2.1.2. Reakcije spojeva srebra (I) *7*
2.1.3. Spojevi srebra (II) i srebra (III) *13*
2.2. Primjena spojeva srebra 14
2.2.1. Srebrne kovanice, nakit i posuđe *14*
2.2.2. Srebro u fotografiji *16*
2.2.3. Srebro u industriji *17*
2.2.4. Srebro u medicini *18*
§ 3. LITERATURNI IZVORI XIX

§ Sažetak

Srebro je poluplemeniti metal poznat više tisuća godina. Ima ga vrlo malo u Zemljinoj kori pa je, uz zlato, jedan od najvrjednijih metala. Njegova fizikalna svojstva poput električne i toplinske vodljivosti, refleksivnosti i otpornosti prema koroziji čine ga glavnim materijalom u elektroindustriji, ali i brojnim drugim područjima. Zbog karakterističnog sjaja i lake prerade koristi se za izradu nakita, novca, posuđa i drugog. U ovom Završnom radu detaljno je prikazan način na koji je čovjek koristio srebro u prošlosti te kako ga koristi danas. Opisani su najvažniji spojevi i reakcije.

§ 1. UVOD

1.1. Što je srebro?

Srebro je prijelazni element 11. skupine (bakrove skupine), 5. periode periodnog sustava elemenata. Nereaktivan je zbog popunjene d-orbitale. Elektronska konfiguracija je [Kr] $4d^{10}$ $5s^{1}$. Poznata su oksidacijska stanja: +1, +2 i +3, a najviše je spojeva srebra (I). Oksidacijska stanja +2 i +3 vrlo su rijetka. Prirodno srebro smjesa je dvaju izotopa: ^{107}Ag i ^{109}Ag od kojih je ^{107}Ag više zastupljen (51,839% zastupljenosti u prirodi). Osim ta dva stabilna izotopa srebro ima i 28 radioizotopa od kojih su najstabilniji ^{105}Ag, ^{111}Ag i ^{112}Ag.



Slika 1. Kristal srebra[1]

Metal je mekan, karakterističnog sjaja, lako se obrađuje. Od svih metala srebro ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost, visoku refleksivnost (osobito u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra) te veliku otpornost prema koroziji. Pregled nekih od fizikalnih svojstava srebra prikazan je u tablici 1.[2]

Tablica 1. Fizikalna svojstva atoma srebra, Ag

Atomski broj, Z	47
Relativna atomska masa, Ar	107,8682
Metalni radijus, r_{metal} / pm	144
Talište / K	1235
Vrelište / K	2485
Tvrdoća (Mohsova ljestvica)	2,5
Gustoća / g cm^{-3} (pri 293 K)	10,50
Molarni volumen / cm^3 mol^{-1} (pri 293 K)	10,27
Električna otpornost / μ Ω cm (pri 293 K)	1,59

1.2. Prirodni izvori i dobivanje čistog metala

Srebro u prirodi nalazimo u obliku minerala i ruda. Rude su prirodni agregati minerala iz kojih se može dobiti jedan ili više metala. Ruda osim minerala sadrži i druge sastojke koji nemaju tehničke vrijednosti i koji se općenito nazivaju jalovinom.[3] Neke od ruda srebra su: argentit (Ag_2S), prustit (Ag_3AsS_3), silvanit ($(Ag,Au)Te_2$), pirargirit (Ag_3SbS_3), klorargirit (AgCl), a popis minerala koji sadrže srebro prikazan je u tablici 2. Iako su svi minerali vrlo rijetki, neki od njih poput akantita, prustita i pirargirita nalaze se u dovoljnoj količini za rudarenje.

Glavnina se metala dobiva pri eksploataciji i metalurškoj preradi ruda drugih metala poput bakra, nikla, olova te cinka koji sadrže znatnu količinu srebra. Srebro se iz srebrovih ruda dobiva tzv. cijanidnim postupkom. U ovom se postupku ruda usitni do finoće mulja, zatim se desetak dana kroz suspenziju rude u razrijeđenoj vodenoj otopini natrijevog cijanida (0,1-0,2%) propuhuje zrak. Pri tome se elementarno srebro ili srebrov sulfid (ili klorid) otapaju u obliku cijanidnog kompleksa ($[Ag(CN)_2]^-$) te se iz njega redukcijom dobije čisto srebro.[4] Nastanak cijanidnog kompleksa prikazuje jednadžba:

$$4Ag + 8CN^- + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4[Ag(CN)_2]^- + 4OH^-$$

Najčešće se za dobivanje srebra koristi halkopirit ($CuFeS_2$), galenit (PbS) te sfalerit (ZnS). Već od vremena Stare Grčke srebro se dobivalo iz galenita, iako se ona prvenstveno kopala zbog olova. Obradom rude dobije se sirovo olovo, u kojem ima srebra. Dalje se prerađuje tzv.

Parkesovim postupkom u kojem se rastaljenom sirovom olovu dodaje 1-2% cinka i zagrijava se malo iznad temperature taljenja cinka (692,65 K) uz miješanje. Pri tom se srebro iz olova ekstrahira i prelazi u sloj cinka stvarajući Ag_2Zn_3 koji ispliva na površinu rastaljenog olova u obliku tzv. srebrne pjene. Nakon uklanjanja viška rastaljenog olova i cinka srebrna se pjena, koja predstavlja koncentrat srebra, dalje prerađuje oksidacijskim taljenjem. Pri tom olovo kao manje plemenit metal prvo oksidira u PbO te se s površine taline neprestano uklanja. Nakon završene oksidacije, koja se prepoznaje po pojavi sjajnog srebrnog ogledala, ostaje srebro u kojem su otopljeni i drugi plemeniti metali pa se mora pročišćavati elektrolitičkim postupkom.[4]

Smjesa se podvrgava procesu elektrolize kako bi se uklonile sve nečistoće i dobilo čisto srebro. Prvo se srebro prevodi u srebrov nitrat $AgNO_3$ koji u vodi disocira na srebrove ione Ag^+ i nitratne ione NO_3^- koji se slobodno kreću u otopini. Provođenjem elektrolize (puštanjem električne struje) pozitivni srebrovi ioni se kreću prema negativnoj elektrodi, a negativni nitratni ioni se kreću prema pozitivnoj elektrodi. Dobiveno srebro je 99,9% čisto. Kad je potrebno miješa se s drugim metalima radi povećanja tvrdoće.

Tablica 2. Minerali koji sadrže srebro[5]

Akantit	Ag_2S
Andorit	$PbAgSb_3S_6$
Arkubizit	Ag_6CuBiS_4
Argentit	Ag_2S (iznad 450 K)
Argirodit	Ag_8GeS_6
Bromargirit	AgBr
Klorargirit	AgCl
Hesit	Ag_2Te
Jodargirit	AgI
Polibasit	$[(Ag,Cu)_6(Sb,As)_2S_7][Ag_9CuS_4]$
Prustit	Ag_3AsS_3
Pirargirit	Ag_3SbS_3
Stefanit	Ag_5SbS_4
Silvanit	$(Ag,Au)Te_2$

Legure ili slitine čvrste su otopine metala ili nemetala u metalu boljih svojstava.[6] Najpoznatija legura srebra je sterling srebro koje sadrži 92,5% srebra i 7,5% bakra, a koristi se za izradu nakita i pribora za jelo. Bakrovi atomi zamjenjuju pojedine srebrove atome u kubičnoj gustoj slagalini srebra zbog slične veličine odnosno metalnih radijusa (r(Ag)=144 pm, r(Cu)=128 pm).[7]

Srebrni pribor s vremenom potamni zbog oksidacije bakra pa se pripravljaju i legure koje sadrže 1-5% platine. Takve legure se nazivaju platinum sterling.

Elektrum je legura srebra i zlata s tragovima bakra i nekih drugih metala, a poznata je pod nazivom „zeleno zlato“. Boja joj varira od svijetle do žarko žute ovisno u omjeru srebra i zlata. Prve kovanice bile su upravo od elektruma. Medalje Nobelovih nagrada su se nekoliko desetljeća izrađivale od te legure. Poznate su i ostale legure srebra, na primjer goloid.

1.3. Povijesni pregled

Najstarije poznate civilizacije cijenile su srebro. Smatrali su ga uz zlato najvrjednijim metalom. Rijetki je metal, karakterističnog, vrlo lijepog sjaja. Kad se opisuje izgled drugog metala često se kaže kako ima „srebrni sjaj“. Prvi rudnici srebra su otkriveni u Anatoliji (današnjoj Turskoj) i Grčkoj prije oko 5000 godina. Stara Grčka i Rimsko Carstvo svoja su bogatstva stjecali upravo na srebru. Oni su već počeli raditi srebrne legure, kovati novčiće i druge predmete. Glavni izvori srebra u Europi bili su u Grčkoj, Španjolskoj, Njemačkoj i nekim dijelovima istočne Europe. Kad je Kolumbo otkrio Ameriku u 16. st. otkrivena su brojna nova nalazišta srebra (najviše u srednjoj i južnoj Americi: Meksiko, Peru, Bolivija). Sredinom 19. st. nađeno je srebro u Sjedinjenim Američkim Državama (Comstock Lode) te je započela takozvana „srebrna groznica“. Na slici 2. prikazan je presjek tog rudnika.

Danas su glavni proizvođači srebra Meksiko, Peru, Australia, SAD, Kina, Kanada, Čile i Poljska.



Slika 2. Comstock Lode iz 1877. godine[8]

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Reakcije srebra i njegovih spojeva

2.1.1. Reakcije elementarnog srebra

Elementarno je srebro slabo reaktivno. Elektronska mu je konfiguracija [Kr] $4d^{10}$ $5s^1$. Ima popunjenu d-orbitale (stabilnu konfiguraciju) pa ti elektroni ne sudjeluju u stvaranju kemijskih veza. Kako ima samo jedan elektron u s-orbitali i mali radijus, spojevi srebra (I) su pretežno kovalentni. Srebro ima relativno veliki elektrodni potencijal ($Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ $E^0 = +0{,}799$ V)[2] pa su mu spojevi umjereno jaki oksidansi.

Srebro ne reagira s kisikom iz zraka, ali reagira s ozonom pri čemu nastaje srebrov (I) oksid Ag_2O tamnosmeđe do crne boje. Reakcija je prikazana jednadžbom:

$$2Ag(s) + O_3(g) \longrightarrow Ag_2O(s) + O_2(g)$$

Oksid je teško topljiv u vodi, lako u lužini i amonijaku. Otapanjem u lužini nastaje kompleks $[Ag(OH)_2]^-$, a s amonijakom linearni kompleksni kation $[Ag(NH_3)_2]^+$ ili tetraedarski kompleksni kation $[Ag(NH_3)_4]^+$. Reakcijom s kiselinama halogenih elemenata daje halogenide.

Srebro rado reagira s tragovima sumporovodika (H_2S) iz zraka pa potamni jer nastaje crni srebrov (I) sulfid Ag_2S. Reakcija je prikazana jednadžbom:

$$2Ag(s) + H_2S(g) \longrightarrow Ag_2S(s) + H_2(g)$$

Srebrov (I) sulfid je, također, teško topljiva sol. U prirodi se može naći kao mineral argentit.

Elementarno srebro se otapa u oksidirajućim kiselinama, na primjer dušičnoj kiselini i vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini. Nije topljivo u zlatotopci ($HNO_3 + 3HCl$) jer nastaje teško topljivi srebrov (I) klorid. Otapanje (reakcije oksidacije) elementarnog srebra prikazane su sljedećim reakcijama:

$$Ag(s) + 2HNO_3(konc) \longrightarrow AgNO_3(s) + NO_2(g) + H_2O(l)$$
$$3Ag(s) + 4HNO_3(aq) \longrightarrow 3AgNO_3(s) + NO(g) + 2H_2O(l)$$
$$2Ag(s) + 2H_2SO_4(konc) \longrightarrow Ag_2SO_4(s) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$3Ag(s) + HNO_3(aq) + 3HCl(aq) \longrightarrow 3AgCl(s) + NO(g) + 2H_2O(l)$$

2.1.2. Reakcije spojeva srebra (I)

Kemija srebra je uglavnom kemija spojeva s oksidacijskim stanjem +1. Poznat je veliki broj njegovih spojeva: teško topljivih anorganskih i organskih soli, kompleksnih spojeva itd. Najpoznatije soli su vrlo teško topljivi AgCl, AgBr i AgI koji su prikazani na slici 3.



Slika 3. Talozi srebrovih halogenida, AgI, AgBr, AgCl (s lijeva na desno)[9]

AgF je također poznat, ali je lako topljiv. Najpoznatija lako topljiva sol srebra je srebrov (I) nitrat (2560 g dm^{-3} pri 298 K) i koristi se za pripremu ostalih soli. Priprava klorida, bromida i jodida iz nitrata prikazana je jednadžbom:

$$AgNO_3(s) + X^-(aq) \longrightarrow AgX(s) + NO_3^-(aq) \qquad X=Cl, Br, I$$

$AgNO_3$ je bezbojna kristalna sol i nije toliko osjetljiva na svjetlost kao halogenidi srebra. Duljim izlaganjem potamni. Kristalizira u rompskom sustavu. Topljiva je, osim u vodi, u otapalima poput alkohola, acetona, amonijaka, etera te je zbog toga izvrstan prekursor za pripravu mnogih drugih spojeva srebra.

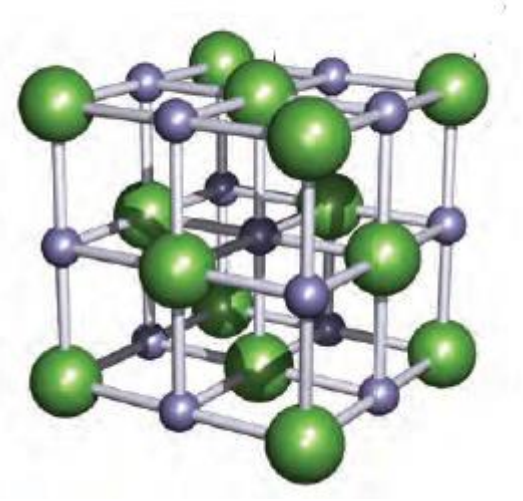
Priprava $AgNO_3$ sastoji se u otapanju elementarnog srebra u dušičnoj kiselini. Ovisno o koncentraciji korištene kiseline kao nusprodukt nastaju otrovni dušikovi oksidi NO i NO_2 pa su potrebne mjere opreza. Zagrijavanjem se polagano raspada na elementarno srebro i plinovite produkte što je prikazano sljedećom jednadžbom:

$$2AgNO_3(s) \longrightarrow 2Ag(s) + O_2(g) + 2NO_2(g)$$

Srebrni klorid je bijele boje, jodid je žute boje. Spojevi su dijelom kovalentni, a udio kovalentnog karaktera u vezi raste s povećanjem radijusa aniona. Korisno im je svojstvo osjetljivost na svjetlost pa imaju veliku primjenu u fotografiji.

Srebrov (I) fluorid se koristi u sintezi organskih spojeva kao fluorirajući agens zbog svoje topljivosti u vodi i organskim otapalima.

Srebrov (I) klorid AgCl je bijela kristalna tvar koja u prirodi postoji kao mineral klorargirit. Kristalizira u kubičnom sustavu po tipu NaCl gdje su ioni Ag^+ oktaedarski okruženi sa 6 iona Cl^- što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Jedinična ćelija NaCl[7]

Slabo je topljiv u vodi (1,888 mg dm^{-3} pri sobnoj temperaturi)[10], a dobro se otapa u amonijaku te otopinama klorida, cijanida, tiosulfata stvarajući kompleksne anione. Jednadžbe otapanja su sljedeće:

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$AgCl(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow [AgCl_2]^-(aq)$$
$$AgCl(s) + 2CN^-(aq) \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq) + Cl^-(aq)$$
$$AgCl(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Cl^-(aq)$$

Reakcijom srebrova nitrata s natrijevim kloridom nastaje bijeli talog srebrova klorida. Reakcija se koristi za dokazivanje kloridnih iona u otopini. U analitičkoj kemiji bitne su argentometrijske metode (Volhardova, Mohrova, Fajansova) u kojima sudjeluje Ag^+ ion. Ag/AgCl elektroda je referentna elektroda koja služi kao kemijski senzor. Osim u fotografiji, AgCl se koristi za fotokromatske leće, elektrode, izradu vitraža i drugo.

Srebrov (I) bromid, AgBr je također koloid. U prirodi se javlja kao mineral bromargirit koji je prikazan na slici 5.



Slika 5. Mineral bromargirit[11]

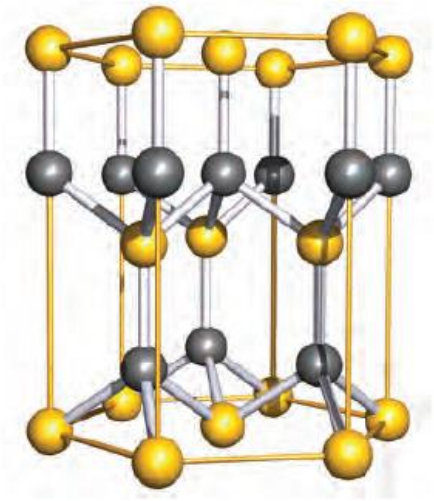
Kristalizira u kubičnom sustavu po tipu NaCl. Slabo je topljiv u vodi i amonijaku, topljiv u otopinama cijanida kao i AgCl.

Srebrov (I) bromid reagira s tekućim amonijakom pri čemu nastaje nekoliko kompleksnih vrsta: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AgBr(NH_3)_2]$, $[AgBr_2(NH_3)_2]^-$, $[AgBr(NH_3)]$, $[AgBr_2(NH_3)]^-$. Zbog velike fotosenzibilnosti najviše se upotrebljava pri izradi fotografskih materijala.

Srebrov (I) jodid, AgI svijetložuta je krutina, a zbog velike osjetljivosti na svjetlo uzorci uvijek sadrže nešto srebra koje daje sivkasto obojenje. Za razliku od ostalih halogenida srebra,

kristalna struktura srebrovog jodida ovisi o temperaturi. Pri temperaturi od 298 K i tlaku od 1 bara stabilna je γ-forma koja kristalizira u kubičnom sustavu po tipu sfalerita – ZnS, a povećanjem tlaka prelazi u δ-formu s NaCl strukturom. Između 409 K i 419 K AgI kristalizira u heksagonskom sustavu po tipu wurtzita – ZnS, a ta β-forma u prirodi postoji kao mineral jodargirit. Iznad 419 K AgI se nalazi u α-formi koja kristalizira u kubičnom sustavu po tipu CsCl. Netopljiv je u vodi, a otapa se u jodovodičnoj kiselini te otopinama jodida, klorida, cijanida, tiosulfata.

β-forma srebrova (I) jodida je slična strukturi leda te se koristi za stvaranje umjetne kiše zasipanjem oblaka. Na slici 6. je prikazana njena jedinična ćelija.



Slika 6. Jedinična ćelija wurtzita – ZnS[7]

Osim za već spomenutu pripravu halogenida, $AgNO_3$ se koristi i za dobivanje slabo topljivih soli Ag_2CO_3, Ag_2SO_3, Ag_2CrO_4, Ag_3PO_4... i eksploziva kao što su srebrov fulminat, srebrov azid i srebrov acetilid. Jednadžbe nastajanja su:

$$2AgNO_3(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(aq)$$
$$2AgNO_3(s) + Na_2SO_3(aq) \longrightarrow Ag_2SO_3(s) + 2NaNO_3(aq)$$
$$2AgNO_3(aq) + K_2CrO_4(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2KNO_3(aq)$$
$$3AgNO_3(s) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + 3HNO_3(aq)$$

Srebrov (I) karbonat (Ag_2CO_3) u reakciji s amonijakom daje eksplozivan srebrov (I) nitrid Ag_3N. Promjenom temperature može ponovno nastati elementarno srebro. Koristi se u organskim sintezama i reakcijama.

Srebrov (I) sulfit (Ag_2SO_3) je nestabilna bijela sol koja se zagrijavanjem ili pod utjecajem svjetlosti raspada na $Ag_2S_2O_6$ i Ag_2SO_4.

Srebrov (I) kromat (Ag_2CrO_4) je smeđe-crveni kristal koji kristalizira u monokliničnom kristalnom sustavu. Koristi se u argentometriji u Mohrovoj metodi gdje njegovo taloženje označava točku završetka titracije. Taloženje prikazuje slika 7.



Slika 7. Srebrov (I) kromat[12]

Srebrov (I) fosfat (Ag_3PO_4) je žuta kristalna tvar, no zbog fotosenzibilnosti brzo potamni. Netopljiv je u vodi, a topljiv u dušičnoj kiselini i amonijaku.

Srebrov fulminat (AgCNO) često nastaje slučajno kada kisela otopina srebrova (I) nitrata dođe u kontakt s alkoholom. Zbog velike osjetljivosti tog eksploziva potreban je velik oprez kako bi se izbjegla oštećenja.

Bijela se krutina srebrova azida (AgN_3) dobiva reakcijom otopina srebrova (I) nitrata i natrijeva azida, a eksplozivno se raspada pri temperaturi od 613 K. Nastanak i raspad prikazani su jednadžbama:

$$AgNO_3(aq) + NaN_3(aq) \longrightarrow AgN_3(s) + NaNO_3(aq)$$

$$2AgN_3(s) \longrightarrow 2Ag(s) + 3N_2(g)$$

Sivo-bijela krutina srebrova acetilida (Ag_2C_2) dobiva se propuštanjem plinovitog etina (acetilena, C_2H_2) kroz otopinu srebrova (I) nitrata. Vrlo je osjetljiv na temperaturu i udar, a raspada se na elementarno srebro i ugljik. Nastanak i raspad prikazani su jednadžbama:

$$2AgNO_3(aq) + C_2H_2(g) \longrightarrow Ag_2C_2(s) + 2HNO_3(aq)$$
$$Ag_2C_2(s) \longrightarrow 2Ag(s) + 2C(s)$$

U laboratorijskom testu za razlikovanje aldehida i ketona, koristi se Tollensov reagens. Tollensov reagens je amonijakalna otopina srebrova nitrata koja sadrži diamminsrebrov (I) kation $[Ag(NH_3)_2]^+$. Pripravlja se reakcijom otopina srebrova nitrata i natrijeve lužine te otapanjem istaloženog oksida u vodenoj otopini amonijaka. Srebro lako oksidira aldehide do karboksilnih kiselina, a oksidacija ketona je teža.

$$2Ag^+(aq) + 2OH^-(aq) \longrightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l)$$
$$Ag_2O(s) + 4NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + 2OH^-(aq)$$
$$R\text{-}CHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow R\text{-}COO^-(aq) + 2Ag(s) + NH_3(aq) + 3NH_4^+(aq)$$

Srebrov (I) sulfat Ag_2SO_4, također je važna sol. Koristi se uglavnom kao zamjena za srebrov (I) nitrat te za posrebrivanje (prevlačenje metala slojem srebra kako bi dobili „srebrni sjaj“). Bezbojna je kristalna tvar i tamni kad se izloži zraku i svjetlosti. Slabo je topljiva u vodi (7,4 g dm^{-3} pri temperaturi od 293 K). Topljiv je u kiselinama i organskim otapalima. Dobivanje iz srebrova (I) nitrata i sumporne kiseline prikazuju jednadžbe:

$$AgNO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow AgHSO_4(aq) + HNO_3(aq)$$
$$2AgHSO_4(aq) \longrightarrow Ag_2SO_4(s) + H_2SO_4(aq)$$

Neke od organskih soli srebra su srebrov acetat ($C_2H_5AgO_2$), srebrov N,N–dietilditiokarbamat ($(C_2H_5)_2NCSSAg$), srebrov 4-cikloheksilbutirat ($C_6H_{11}(CH_2)_3CO_2Ag$).

2.1.3. Spojevi srebra (II) i srebra (III)

Kemija srebra uglavnom je kemija spojeva srebra u oksidacijskom stanju +1, a spojevi u višim oksidacijskim stanjima rijetki su i malobrojni. Jaki su oksidansi i vrlo se teško dobivaju. Stvaraju relativno stabilne komplekse s fluorom, kisikom i dušikom.

Srebrov (II) fluorid (AgF_2) je bijeli kristalni prah, sadrži nečistoće, lako posmeđi ili pocrni. Kristalizira u rompskom kristalnom sustavu. Dobiva se reakcijom elementarnog fluora sa srebrovim (I) oksidom ili srebrovim (I) fluoridom (pri 473 K). Može se dobiti i direktno iz elemenata pri temperaturi od 520 K. U prisutnosti vode trenutno se raspada. U reakciji AgF_2 s fluoridnim ionima mogu nastati kompleksni anioni: $[AgF_3]^-$, $[AgF_4]^{2-}$ i $[AgF_6]^{4-}$. Snažan je fluorirajući agens i jaki oksidans što pokazuju sljedeće jednadžbe:

$$2AgF_2(s) + Xe(g) \longrightarrow 2AgF(aq) + XeF_2(s)$$
$$2AgF_2(s) + CO(g) \longrightarrow 2AgF(s) + COF_2(g)$$
$$4AgF_2(s) + 4H_2O(l) \longrightarrow 2Ag_2O(s) + 8HF(aq) + O_2(g)$$

Kompleksi srebra (II) uglavnom se talože iz vodenih otopina soli srebra (I) uz odgovarajući oksidirajući agens. Radi se o paramagnetičnim spojevima (d^9) koji su uglavnom planarni. Neki od njih su: $[Ag(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ag(py)_4]^{2+}$, $[Ag(bpy)_2]^{2+}$, $[Ag(bpy)(NO_3\text{-}O)_2]$.

Najpoznatiji spoj srebra (III) je AgF_3, crveni dijamagnetični srebrov (III) fluorid. Priprema se u bezvodnom fluorovodiku HF reakcijom kalijeva tetrafluoroargentata (III) $K[AgF_4]$ i borova (III) florida BF_3. $K[AgF_4]$ se dobiva flouriranjem smjese kalijeva i srebrova klorida (KCl, AgCl).

Poznata su dva kompleksa srebra (III): paramagnetični $CsK_2[AgF_6]$ i dijamagnetični kalijev tetrafluoroargentat(III) $K[AgF_4]$.

Zagrijavanjem srebrova (I) nitrata s otopinom persulfata ($S_2O_8^{2-}$) nastaje crni srebrov oksid AgO u kojem srebro ima miješana oksidacijska stanja – Ag(I) i Ag(III). Upotrebljava se pri izradi baterija. Nastanak AgO prikazuje sljedeća jednadžba:

$$2AgNO_3(s) + Na_2S_2O_8(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2AgO(s) + 2H_2SO_4(aq) + 2NaNO_3(aq)$$

2.2. Primjena spojeva srebra

2.2.1. Srebrne kovanice, nakit i posuđe

Iako se ne zna kada je točno počela upotreba srebra, poznato je da su stari Egipćani 3000. g. pr. Kr. bili prvi ljudi kojima je srebro bilo vrijedno. Činjenica je da je trebalo oko 2500 godina da započne proizvodnja kovanica i izrada novčića od srebra. Kovanice su se dugo vremena proizvodile i svaka je zemlja imala svoju srebrnu valutu (često su se gravirali vladari, znamenitosti, razni simboli…). Na slici 8. prikazani su srebrni novčići iz antičkog grada Sirakuze.



Slika 8. Srebrne kovanice iz Sirakuze[8]

Zbog korisnih fizikalnih svojstava poput kovnosti i mekoće srebro se lako oblikovalo. Pojavom drugih metala (20. st.) proizvodnja se novca od srebra smanjila. Mnoge zemlje i dan danas proizvode kovanice u čast važnim poznatim ljudima, mjestima ili događajima. U Hrvatskoj i okolnim zemljama popularne su srebrne kovanice koje nose sliku glazbenih instrumenata bečkog filharmonijskog orkestra, a u svijetu su vjerojatno najpopularnije kovanice „američki orao“, dok se u Kanadi najviše prodaju kovanice sa slikom javorovog lista.

Srebro se od davnina koristilo i za izradu nakita, posuđa te drugih ukrasa, a zbog svoje ljepote, sjaja i savršenih svojstava i danas je neizostavan materijal. Budući da srebro nije dostupno većini ljudi zbog visoke cijene, većina srebrnog posuđa se danas pravi od jeftinijih metala koji se onda posrebre.

Da srebro može stvarati sloj na drugim metalima otkrio je Thomas Bolsover 1742. godine kada je slučajno pregrijao nož napravljen od srebra i bakra. Razvio je tehniku za masovnu proizvodnju posrebrenog bakra nazvanu Sheffield Plate, no nekoliko desetljeća kasnije njegovu

tehniku je zamijenilo posrebrivanje pomoću električnog izvora. Taj proces se provodi tako da predmet kojeg želimo presvući slojem srebra uronimo zajedno s komadom čistog srebra u otopinu srebrova cijanida. Predmet i komad srebra su povezani na električni izvor kako bi se srebro otopilo dajući ione Ag^+ koji putuju otopinom do predmeta te se vežu za njega stvarajući sloj.

Srebrni nakit izrađuje se iz legura jer je čisto srebro mekano i ne može zadržati oblik. Radi povećanja čvrstoće srebro se miješa s bakrom ili drugim metalima. Za nakit se najčešće koristi već spomenuto sterling srebro ili srebro 925 koje sadrži 92,5% srebra i 7,5% bakra. Drugi metali koji se koriste za povećanje tvrdoće su platina, cink itd. Koriste se i srebro 835 i srebro 800 koji sadrže nešto manje srebra (83,5%, odnosno 80,0%).

Kako srebro s vremenom gubi sjaj, odnosno tamni u prisutnosti vrlo malih količina sumporovodika i njegovih derivata miješa se s paladijem, platinom, zlatom, cinkom, kadmijem, silicijem i germanijem. Takve smjese legurama daju određeni sjaj i boju. Dok je proizvodnja nakita od srebra ostala i danas velika, proizvodnja posuđa i pribora za jelo se jako smanjila. U proizvodnji posuđa danas je glavni nehrđajući čelik. Na slici 9. prikazano je posuđe iz 19. st.



Slika 9. Srebrno posuđe ruske princeze Aleksandre Nikolaevne (1825 – 1844)[13]

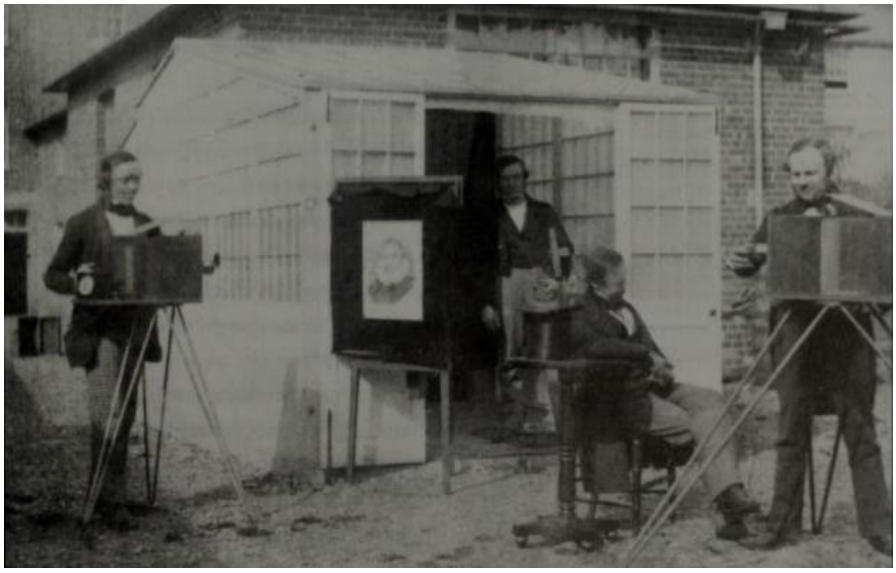
2.2.2. Srebro u fotografiji

Srebro i njegovi spojevi su u ne tako davnim vremenima imali ključnu ulogu u fotografiji. Premda se puno ranije znalo da spojevi srebra tamne kada su izloženi svjetlosti, 1727. godine njemački fizičar Johann Heinrich Schulze je bio prvi koji je to svojstvo korisno upotrijebio za izradu fotografije. On je napravio pastu od srebrovog nitrata i krede koju je stavio u staklenu bocu. Bocu je, zatim, obložio papirom s prethodno urezanim slovima. Nakon izlaganja boce suncu određeno vrijeme, Schulze je maknuo papir i uočio tamna područja na mjestima izloženim svjetlosti. Pokus nije riješio problem daljnjeg tamnjenja i nepostojanosti slike. Nije se, također, moglo dobiti fotografiju u realnom vremenu.

Francuski slikar i fizičar Louis-Jacques-Mandé Daguerre je 1839. godine izumio prvi praktični fotografski proces nazvan dagerotipija. On je pomoću „camere obscure“ uhvatio sliku na bakrenoj plohi obloženoj srebrovim jodidom, a zatim plohu uronio u živine pare. Kada je živa došla na mjesta koja su bila izložena svjetlosti nastala je fotografija. Zbog visoke cijene i nemogućnosti izrade kopija izum nije osobito prihvaćen. Nešto bolje, ali nedovoljno dobro rješenje ponudio je 1841. britanski kemičar William Henry Fox Talbot koji je za stvaranje fotografije koristio papir uronjen u suspenziju srebrova jodida osjetljivu na svjetlost. Fotografija se razvijala pomoću natrijeva tiosulfata koji je otopio sav višak srebrova jodida.

$$AgI + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + I^-$$

Postupak je nazvan kalotipija. Omogućio je izradu kopija negativa dobivenog na papiru. Na slici 10. je prikazan Talbot u svom fotografskom studiju.



Slika 10. William Henry Fox Talbot (skroz desno) u svom studiju u Engleskoj[8]

Talbotov izum je bio vrlo napredan, no i dalje se pokušavalo usavršiti fotografske tehnike. U 19. st. fotografski papir je zamijenjen staklom kako bi se dobila detaljnija slika, a umjesto srebrova jodida koristili su se srebrov klorid ili bromid koji su fotoosjetljiviji. 1888. godine George Eastman, osnivač tvrtke Eastman Kodak, je napokon omogućio dostupnost fotografije većem broju ljudi proizvodnjom Kodak aparata s fotografskim filmom.

Fotografski se film sastoji od puno malih zrna srebrova bromida, a svako zrno je sastavljeno od pozitivno nabijenih srebrovih iona Ag^+ i negativno nabijenih bromidnih iona Br^-. Kada foton, odnosno zraka svjetlosti, udare u bromidne ione dolazi do reakcije. Bromidni ion se pobuđuje i otpušta elektron čime postaje atom, a taj elektron prima srebrov ion koji se nalazi na površini zrna te također nastaje atom. Kada je fotografski film razvijen, zrna s atomima srebra reagiraju s otopinom za razvijanje kako bi formirali konačnu sliku.

Svake godine fotografska industrija potroši oko 7000 tona srebra, no zbog razvoja digitalne fotografije koja je sve popularnija u novije vrijeme može se očekivati kako će se ta količina sve više i više smanjivati.

2.2.3. Srebro u industriji

Srebro kao metal koji najbolje provodi električnu struju ima važnu ulogu u industriji. Iako se zbog svoje visoke cijene ponekad zamjenjuje jeftinijom varijantom poput bakra ili aluminija, neizostavni je dio električnih i elektroničnih uređaja koji se koriste svaki dan. Tipkovnice na računalima, prekidači, perilice, mikrovalne, televizije, mobilni uređaji i mnogi drugi sadrže dijelove od srebra koji omogućavaju njihovu upotrebu. Tako se na primjer ispod svake tipke na tipkovnici nalaze dva tanka sloja srebra odvojena malim prostorom. Kad se pritisne tipka ta dva sloja se dodirnu čime se električna struja šalje sve do procesora, a mi kao rezultat vidimo slovo na ekranu. Budući je srebro vrlo osjetljivo, lagani dodir je dovoljan da se proizvede struja, ali ono je i izdržljivo te se ne moramo bojati da će zakazati.

Osim u elektroindustriji, srebro se koristi i u automobilskoj industriji. Automobili su puni kontakta od srebra koji kontroliraju elektroničke značajke. Srebro je sastavni dio strujnih krugova, kontakta, elektroda, tiskanih pločica, vodiča, ali i baterija napravljenih od srebrovog oksida ili legure srebra i cinka. Te baterije male mase i velikog električnog kapaciteta se razlikuju od običnih jer su efikasnije pri višim temperaturama. Srebrov oksid koristi se za proizvodnju džepnih baterija koje se nalaze u satovima i kamerama, dok srebro-cink baterije služe kao zamjena Li-baterijama u prijenosnim računalima i električnim autima.

Osim što provodi električnu struju, srebro najbolje provodi i toplinu. U novije vrijeme sve se više priča o iskorištavanju solarne energije, a time raste i upotreba srebra. Naime, fotonaponske ćelije koje sadrže kontakte od srebrne paste provode električnu struju koja nastaje kada energija Sunca udari u ćeliju. I reflektivnost srebra ima važnu ulogu u korištenju solarne energije. Srebro reflektira energiju u kolektore koji koriste soli za generiranje struje.

2.2.4. Srebro u medicini

Srebro ima raznoliku primjenu i u medicini. Prva upotreba srebra bila je 1884. godine kad je njemački doktor Carl Siegmund Franz Credé upotrijebio 2%-tnu otopinu srebrova nitrata kao kapi za oči kako bi spriječio pojavu neonatalnog konjunktivitisa. Srebro je tisućama godina služilo za sprječavanje infekcija, a postoje zapisi da se i u doba Stare Grčke i Rimskog Carstva srebro koristilo za dezinfekciju vode. Prije upotrebe antibiotika, kakve ih danas znamo, srebro je imalo glavnu ulogu zbog svog antibakterijskog djelovanja. Srebrovi ioni djeluju kao katalizatori koji apsorbiraju kisik i na taj način ubijaju bakterije. Tako su se primjerice srebrne folije zamotavale oko rana kako bi brže zacijelile, medicinske naprave poput urinarnih katetera ili endotrahealnih tubusa su pravljene od srebra kako bi se spriječile infekcije, srebro i njegove legure su služile kao žica za držanje kosti prilikom prijeloma, a dugo se koristilo i u stomatologiji gdje se smjesa srebra, žive, kositra, bakra (amalgam) upotrebljavala kao zubna plomba. Srebro se koristi i za izradu medicinskog pribora, pogotovo kirurških instrumenata.

Iako srebro ne karakterizira toksičnost, neprestano uzimanje malih količina može rezultirati argirijom. To stanje karakterizira obojenost kože plavo ili plavo-sivo u prisutnosti sunčeve svjetlosti zbog razvijanja srebra na koži. Također, neki spojevi srebra poput srebrova nitrata mogu uzrokovati mrlje na koži.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. By Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendelejew.de) - Own work (additional processed by Waugsberg), CC BY-SA 3.0 de, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7394995 (datum pristupa 8. rujna 2018.)
2. https://www.periodni.com/hr/ag.html (datum pristupa 23. ožujka 2018.)
3. E. Generalić, *"Ruda." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, 29 Aug. 2017, KTF-Split, https://glossary.periodni.com (datum pristupa 30. kolovoza 2018.)
4. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/ (datum pristupa 23. ožujka 2018.)
5. https://geology.com/minerals/silver.shtml (datum pristupa 30. kolovoza 2018.)
6. E. Generalić, *"Legura." Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar*, 29 Aug. 2017, KTF-Split, https://glossary.periodni.com (datum pristupa 24. ožujka 2018.)
7. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, 2005, str. 535 – 694.
8. I. M. Franck, D. M. Brownstone, *Silver*, Grolier, Danbury, 2003, https://archive.org/stream/silverfranckiren12iren#page/n0 (datum pristupa 14. rujna 2018.)
9. By Cychr - I took the photograph after completing the reactions., CC BY 3.0, https://en.wikipedia.org/w/index.php?curid=45041958 (datum pristupa 8. rujna 2018.)
10. https://www.chemicalbook.com/ProductList_en.aspx?kwd=Silver%20chloride (datum pristupa 12. rujna 2018.)
11. https://www.dakotamatrix.com/products/2203/bromargyrite (datum pristupa 14. rujna 2018.)
12. https://www.pinterest.com/pin/280067670557553954/ (datum pristupa 14. rujna 2018.)
13. By Shakko - Own work, CC BY-SA 4.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=35981952 (datum pristupa 8. rujna 2018.)
14. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1766727.htm (datum pristupa 5. rujna 2018.)
15. S. Watt, *Silver*, Marshall Cavendish, New York, 2003, https://archive.org/details/silverelements00susa (datum pristupa 28. kolovoza 2018.)

16. B. Belval, *Silver*, The Rosen Publishing Group, Inc., New York, 2007, https://archive.org/details/silver0000belv (datum pristupa 28. kolovoza 2018.)
17. F. Habashi, *Alloys: preparation, porperties, applications*, Wiley VCH, Weinheim, 1998, str. 230 – 240.
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Silver (datum pristupa 30. kolovoza 2018.)
19. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980, str 966 – 975.
20. https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_11%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Silver (datum pristupa 5. rujna 2018.)
21. B. Sahoo, N. C. Nayak, A. Samantaray, P.K. Pujapanda, *Inorganic Chemistry*, PHI Learning, New Delhi, 2012, str. 791 – 798.
22. H.W. Roesky, *Efficient preparation of fluorine compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2012.
23. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1079 – 1085.
24. https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_11%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Silver/Silver_Chloride (datum pristupa 5. rujna 2018.)
25. P. Pollak, G. Romeder, F. Hagedorn, H. P. Glebke, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, 2002.
26. P. H. Collins, K. J. Holloway, *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Wiley VCH, Weinheim, 1978, str. 159 – 162.
27. R. Matyas, J. Pachman, *Primary Explosives*, Springer, 2013, str. 93.
28. S. H. Pine, *Organic Chemistry*, Školska knjiga, Zagreb, 1994
29. https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/3_d-Block_Elements/Group_11%3A_Transition_Metals/Chemistry_of_Silver/Silver_Nitrate (datum pristupa 5. rujna 2018.)
30. https://geology.com/articles/uses-of-silver/ (datum pristupa 3. rujna 2018.)

31. https://www.bankazlata.com/kategorija/investicijsko-srebro/srebrne-kovanice/ (datum pristupa 3. rujna 2018.)
32. https://en.wikipedia.org/wiki/Medical_uses_of_silver (datum pristupa 3. rujna 2018.)