Facultat de Química

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Tema 11B. Química de Ag y Au

Tetradracma del 261 AC: lleva inscrito el nombre de *Alejandro el Grande*

Máscara funeraria de Tutankamon
(1336-1327 aC)

Prof. Responsable: ***José María Moratal Mascarell.*** *Catedràtic de Química Inorgànica (****jose.m.moratal@uv.es****)*

Facultat de Química

Tema 11B. Ag y Au

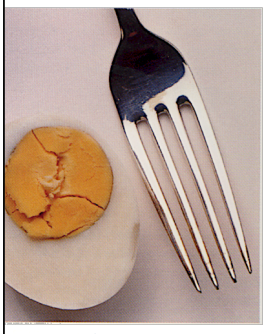
Indice

- **3.- Reactividad de la Plata y del Oro**
- **4.- Obtención de la plata y del Oro**
- **5.- Compuestos de Ag**
- **6.- Compuestos de Au**
- **7.- Aspectos biológicos de Plata y Oro**

1. Reactividad de la Plata

- **Metal noble (E^o= +0,7991V) → menos reactivo que el Cu**
- **no se oxida al aire incluso a temperatura elevada**
  - **sólo si se trabaja con O_2 a presión se forma Ag_2O (marrón oscuro)**

$$4\ Ag\ (s) + O_2\ (g) \xrightarrow[1,5\ MPa]{300^oC} 2\ Ag_2O\ (s)$$



- ***Sensible a H_2S***
  - **con el tiempo se forma una pátina negra de Ag_2S**
    - **pero se necesita un oxidante, O_2 del aire**

$Ag_2S\ (s) + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ag\ (s) + H_2S\ (g)$; **$E^o(Ag_2S/Ag) = -\ 0,037$ V**

$2\ Ag\ (s) + H_2S\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow Ag_2S\ (s) + H_2O(l)$

- **H_2S está siempre presente a nivel de trazas**
  - **problema en las grandes ciudades industriales**
- **también se forma en contacto con huevos duros**

silver metal reacts with $H_2S(g)$ in the air to produce black silver sulphide

(*) 100 kPa ≈ 1 atm : 1,5 MPa ≈ 15 atm

1. Reactividad de la Plata

- **reactividad frente a ácidos**
  - **¿la atacan los ácidos minerales (p.ej. HCl)?** **$E^o(Ag^+/Ag) = +0,80$ V**
  - **¿y los ácidos oxidantes H_2SO_4 (conc)y caliente, o HNO_3 [(ac) /conc.]?**

$$2\ Ag\ (s) + 2\ H_2SO_4(conc) \xrightarrow{\Delta} Ag_2SO_4(ac) + SO_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

- **¿la atacan las bases fuertes?**

$E^{o'}(H_2O/H_2) = -\ 0,828$ V **$E^{o'}(Ag_2O/Ag) = +\ 0,343$ V**

$E^{o'}(O_2/H_2O) = +\ 0,401$ V **$E^{o'}(Cu_2O/Cu) = -\ 1,36$ V**

- **¿por qué en presencia de O_2, se disuelve fácilmente en disoluciones de CN^-(ac)?**
  - **debido a la estabilidad del cianocomplejo formado** **$E^{o'}([Ag(CN)_2]^-/Ag) = -\ 0,31$ V**

$$4\ Ag(s) + 8\ CN^-(ac) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ [Ag(CN)_2]^-\ (ac) + 4\ OH^-(ac)\ (*)$$

(*) el Au se comporta de manera análoga frente al O_2+ CN^-(ac)

Nombra $[Ag(CN)_2]^-$: anión dicianoargentato(I)

2. Reactividad del Oro

- **metal *noble***
  - **potencial redox → el más elevado de todos los metales, $E^o(Au^{3+}/Au) = +1{,}498V$**
    - **el *Rey* de los metales (de los metales → el peor reductor)**
  - **único metal que no reacciona directamente con el S**
  - ***disolventes eficaces*:**
    - **agentes oxidante+complejante como el *agua regia***
      - » **agua regia (3 HCl : 1 HNO_3)**
      - » **HNO_3 actua como oxidante y el Cl^- como complejante**
      - » **se llama agua regia porque disuelve al *más regio* de los metales**

$$Au(s) + 4\ H^+(ac) + NO_3^-(ac) + 4\ Cl^-(ac) \rightarrow [AuCl_4]^-(ac) + NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

($E^o([AuCl_4]^-/Au) = 1{,}0$ V)

$E^{o\prime}([Au(CN)_2]^-/Au) \cong -0{,}6$ V

- **agentes oxidante+complejante como CN^- en presencia de O_2:**

$$4\ Au(s) + 8\ CN^-(ac) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ [Au(CN)_2]^-(ac) + 4\ OH^-(ac)$$

par redox	E^o (V)
$[Pd(H_2O)_4]^{2+}/Pd$	0,95
$[Pt(H_2O)_4]^{2+}/Pt$	1,18
$Au(ac)^{3+}/Au$	1,50
$Au(ac)^{+}/Au$	1,69

Nombra $[Au(CN)_2]^-$: anión dicianoaurato(I)

1. Obtención de la Plata

- **1.- ¿Cómo se encuentra la Plata en la Naturaleza?**
  - **en estado nativo y en menas sulfuradas [Ag_2S (*argentita*)]**
  - **se obtienen grandes cantidades de Ag como subproducto**
    - **metalurgia del Cu, Pb y Zn**
- **2.- Obtención de la plata a partir de Ag_2S (*argentita*)** ***[hidrometalurgia]***
  - **a) tratar Ag_2S pulverizado con disolución aireada de cianuro de sodio**

$$2\ Ag_2S(s) + 8\ CN^-(ac) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ [Ag(CN)_2]^-(ac) + 2\ S(s) + 4\ OH^-(ac)$$

  - **b) tratar el anión *dicianoargentato(I)* con cinc metálico:**

$$2\ [Ag(CN)_2]^-(ac) + Zn(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(ac)$$

  - **c) Refinado/purificación electrolítica: (analogía con cobre)**
    - ***electrolito*** → **$AgNO_3$(ac) acidificada**
    - ***ánodo*** → **lámina Ag impura**
    - ***cátodo*** → **lámina Ag pura**

***ánodo*:** $Ag(s) \rightarrow Ag^+(ac) + e^-$

***cátodo*:** $Ag^+(ac) + e^- \rightarrow Ag(s)$

2. Obtención del Oro

- **1.- ¿Cómo se encuentra el Oro en la Naturaleza?**
  - **principalmente como metal libre (estado nativo)**
    - **o en menas como telururo [$AuTe_2$ (*calaverita*), $AuAgTe_4$ (*silvanita*)]**
  - **antiguamente, el Au nativo se extraía por decantación**
    - **debido a su elevada densidad (19,3 $g \cdot cm^{-3}$)**
    - **los romanos explotaron el yacimiento de Las Medulas (León) utilizando un ingenioso sistema de erosión mediante el uso de agua (*)**
- **2.- *Extracción de oro* (ver *Tema 1B*) *(tierras auríferas)***
  - **se tratan *ingentes cantidades* de material que contiene polvo de Au**
    - **del orden de 10 g Au/ Tonelada roca pulverizada (~10 ppm)**
  - **a) tratamiento con disolución aireada de cianuro ; $E^{o'}([Au(CN)_2]^-/Au) \cong -0,6$ V**

$$4\,Au\,(s) + 8\,CN^-(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 4\,[Au(CN)_2]^-\,(ac) + 4\,OH^-(ac)$$

  - **b) tratar el anión *dicianoaurato(I)* con cinc metálico (y purificar Au por electrolisis) :**

$$2\,[Au(CN)_2]^-\,(ac) + Zn\,(s) \rightarrow 2\,Au\,(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}\,(ac)$$

(*) excavaban galerías y mediante acueductos dirigían agua a galería con fuerte impulso para erosionar

1. Nitrato de Plata

- **compuesto más importante de plata → sólido blanco**
- ***única sal de plata muy soluble en agua***
  - **disoluciones $AgNO_3(ac)$ oxidantes y caústicas en contacto con la piel**
- **industrialmente utilizada en la preparación de otros compuestos de plata**
- ***Obtención $AgNO_3$*:**
  - **Ag es "*disuelta*" por el ácido nítrico:**

$$3\,Ag\,(s) + 4\,HNO_3(ac) \rightarrow 3\,AgNO_3(ac) + NO(g) + 2\,H_2O(l)$$

    - **cristalización posterior**

2. Oxidos

- **Ag → menor afinidad por el oxígeno que Cu**
  - **forma óxidos menos estables térmicamente**
- **1) Ag_2O → el más importante de Ag (sólido marrón oscuro)**
  - **precipita Ag_2O al añadir álcali a $Ag^+(ac)$**

$$2\,Ag^+\,(ac) + 2\,OH^-(ac) \rightarrow Ag_2O\,(s) + H_2O(l)$$

2. Oxidos

- 1) Ag_2O → *óxido anfótero*, el más importante de Ag
  - se descompone en los elementos por encima de 150ºC
  - las suspensiones acuosas de Ag_2O son alcalinas (difícil eliminar restos de álcali)
    - absorben CO_2 atmosférico → Ag_2CO_3
  - Ag_2O se disuelve en medio fuertemente básico → $[Ag(OH)_2]^-$

$$Ag_2O\ (s) + 2\ OH^-(ac) + H_2O(l) \rightarrow 2\ [Ag(OH)_2]^-$$

	densidad de carga ($C \cdot mm^{-3}$)	χ
Ag^+	15	1,42

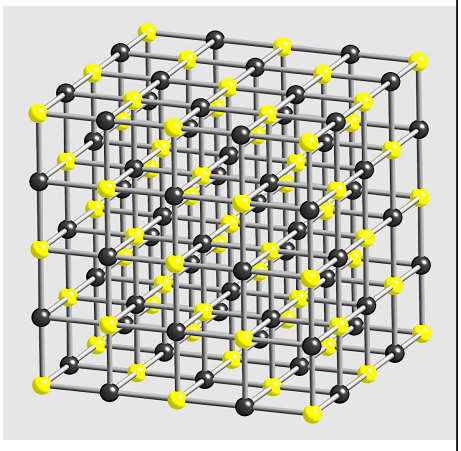
- 2) AgO → sólido negro ¿Ag^{II}?
  - precipita al calentar $Ag^+(ac)$ con oxidante fuerte (p. ej. $S_2O_8^{2-}$)
    - o tratar el Ag_2O con oxidante fuerte
  - sólido diamagnético → ¿es compatible con Ag^{II}, d^9?
    - hay que formularlo como $Ag^IAg^{III}O_2$ (E.O. +1, +3)
      - » Ag^I (d^{10}) con 2 oxígenos colineales [d(Ag^I-O) = 218 pm] *¿hibridación?*
      - » Ag^{III} (d^8) con entorno cuadrado plano [d(Ag^{III}-O) = 205pm]

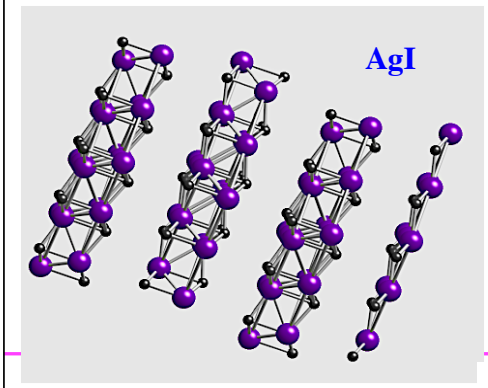
	E^o (V)
Ag^{3+}/Ag^+	1,89
Ag^{2+}/Ag^+	1,98

Nombra $[Ag(OH)_2]^-$ → anión dihidroxoargentato(I)

3. Haluros

- Ag único metal del grupo en que los cuatro MX están bien caracterizados
- *Estructuras*: tipo NaCl p.f.'s : de 950º(F^-) a 870ºC(I^-)
  - excepto AgI (estructura en capas) (*)
- *color* → varía entre blanco y amarillo
- *solubilidad*:
  - disminuye de F^- a I^-
    - sólo el fluoruro es soluble (el más iónico, $\Delta\chi \approx 2{,}6$)
    - el carácter covalente aumenta de F^- a I^-





- *Lab*: reconocimiento de iones Cl^- *vs.* Br^- *vs.* I^-
  - intensidad color depende del tamaño partícula
    - –difícil distinguir entre los haluros formados
  - necesario una 2ª prueba de confirmación:
    - –tratar con disolución de $NH_3(ac)$

(*) AgCl, AgBr, AgI → enlace con carácter covalente apreciable

3. Haluros

- *Lab*: ensayos de iones Cl^-, Br^- y I^-
  - como la intensidad del color depende del tamaño de partícula
    - – resulta muy difícil distinguir entre los haluros formados

$Ag^+ (ac) + Cl^-(ac) \rightarrow AgCl (s, blanco)$ $\quad K_{ps} = 2 \cdot 10^{-10}$

$Ag^+ (ac) + Br^-(ac) \rightarrow AgBr (s, crema)$ $\quad K_{ps} = 5 \cdot 10^{-13}$

$Ag^+ (ac) + I^-(ac) \rightarrow AgI (s, amarillo)$ $\quad K_{ps} = 8 \cdot 10^{-17}$

  - *test para confirmar tipo de haluro*:
    - – tratamiento con una disolución de $NH_3(ac)$ ...

$AgCl (s) + 2\ NH_3 (dil.) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ (ac) + Cl^-(ac)$

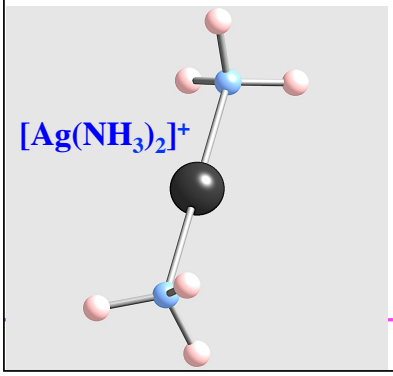
$AgBr (s) + 2\ NH_3 (conc.) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ (ac) + Br^-(ac)$

$AgI (s) + 2\ NH_3 (conc.) \rightarrow$ no reacciona

4. Complejos de Ag^I

- es el E. O. más estable y mejor caracterizado para Ag
- los complejos de Ag^I suelen ser *lineales (¿hibridación?)* ***sp***
- los ligandos quelantes suelen formar especies polímeras
  - no pueden formar iones simples AgL_2^+
- 1.- complejos más estudiados → los formados en disolución *amoniacal*:
  - $[Ag(NH_3)_2]^+$
  - los AgX se pueden disolver en medio amoniacal, [excepto AgI ¿por qué?(*)]

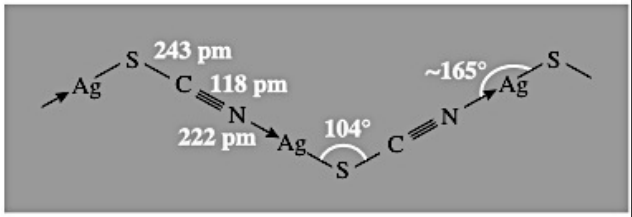
$AgX (s) + 2\ NH_3 (ac) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ (ac) + X^-(ac)$; (X= Cl, Br)



(*) AgI tan insoluble que no se disuelve ni con NH_3 (conc)

4. Complejos de Ag^I

- **2.- Complejos con cianuro y sulfocianuro**
  - **cianuro y tiocianato de Ag^I → insolubles**
  - **estructuras en cadena ¿tipo enlace?**
    - **AgCN → polímero lineal**
    - **AgSCN → cadenas en zig-zag**



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)

$AgX\ (s) + CN^-\ (ac) \rightarrow Ag(CN)\ (s) + X^-(ac)$ (X= Cl, Br, I)

$AgX\ (s) + SCN^-\ (ac) \rightarrow Ag(SCN)\ (s) + X^-(ac)$ (X= Cl, Br, I)

- **se redisuelven en exceso de cianuro o tiocianato *¿por qué?***
  - **formación complejos**

$AgCN\ (s) + CN^-\ (ac) \rightarrow [Ag(CN)_2]^-\ (ac)$

$AgSCN\ (s) + SCN^-\ (ac) \rightarrow [Ag(SCN)_2]^-\ (ac)$

Au forma pocos compuestos inorgánicos sencillos

- **E.O. +3 (d^8) → el más habitual del Au**
  - **$E^o(Au^{3+}/Au) = +1{,}498V$ → buen agente oxidante**
    - **Au^{3+} (ac) → inestable en disolución acuosa**
    - **se estabiliza mediante formación de compuestos de coordinación**
      - » **o formación de compuestos insolubles**
- **E.O. +1 → sólo estable en estado sólido o en complejos**
  - **en medio acuoso ¿sales de Au^+(ac) son estables? → *dismutan* en disolución acuosa**

$3\ Au^+\ (ac) \rightarrow Au^{3+}\ (ac) + 2\ Au\ (s)$

$Au^{3+} \xrightarrow{1{,}00\ V} Au^{2+} \xrightarrow{1{,}80\ V} Au^+ \xrightarrow{1{,}69\ V} Au$

$Au^{3+} \xrightarrow{1{,}40\ V} Au^+$

1. Oxidos

- **Oro → menor afinidad por el oxígeno que Cu**
  - **óxidos térmicamente menos estables**
- **Au_2O_3 → único óxido de oro bien caracterizado**

1. Oxidos

- Au_2O_3 → único óxido de oro bien caracterizado
  - adición de álcali a $Au^{III}(ac)$ → $Au_2O_3 \cdot n\ H_2O \downarrow\downarrow$

    $2\ [AuCl_4]^-\ (ac) + 6\ OH^-\ (ac) + (n-3)\ H_2O\ (l) \rightarrow Au_2O_3 \cdot nH_2O\ (s) + 8\ Cl^-\ (ac)$
  - que, por deshidratación, produce el Au_2O_3 (marrón)
  - $Au_2O_3 \cdot nH_2O$ → débilmente ácido
    - se redisuelve con exceso de base:

      $Au_2O_3 \cdot nH_2O\ (s) + 2\ OH^-\ (ac) + (3-n)\ H_2O\ (l) \rightarrow 2\ [Au(OH)_4]^-\ (ac)$
- ¿Au_2O? → de los pocos compuestos estables de Au(I) (*según* Rayner C.)
  - no está claro que se haya aislado (Housecroft, Greenwood)
  - ¿color violeta?

2. Haluros

- Oro → forma trihaluros AuX_3 (excepto X = I) y monohaluros AuX (excepto X = F)

	F	Cl	Br	I
AuX_3	amarillo-naranja subl. a 300ºC	rojo desc >160ºC	rojo-marrón	---
AuX	---	amarillo desc > 420ºC	amarillo	amarillo

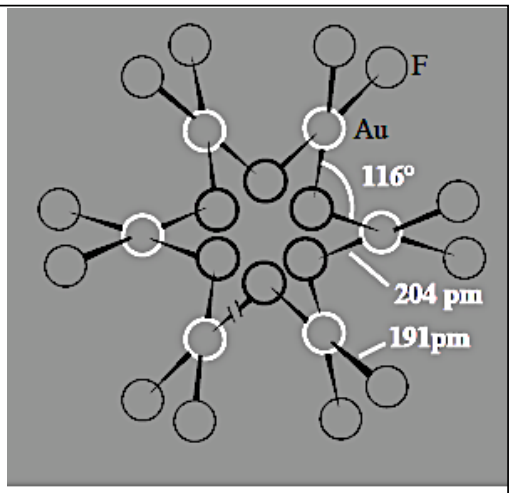
	densidad de carga ($C \cdot mm^{-3}$)	χ
Au^+	11	1,42

- a) Monohaluros, AuX → sólo estables en estado sólido
  - estructura → cadenas en zig-zag
  - obtención AuCl y AuBr → calentar Au_2X_6 a 150ºC (X= Cl, Br)
    - $Au_2X_6 \rightarrow 2\ AuX + 2\ X_2$
  - obtención AuI → reacción directa de los elementos en caliente
    - $2\ Au + I_2 \xrightarrow{\Delta} 2\ AuI$

2. Haluros

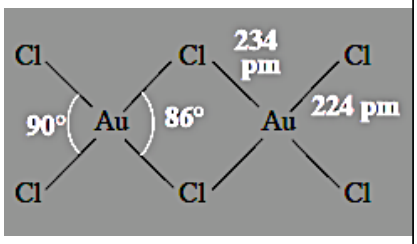
- **b) Trihaluros AuX_3 ($Au^{III} \rightarrow d^8$)**
  - **AuF_3 → polímero con cadenas helicoidales**
    - **coordinación de cada Au → *cuadrado-plana***
    - **obtención: fluoración directa de Au_2Cl_6 a 300ºC**
  - **Au_2Cl_6, Au_2Br_6 → dímeros planos diamagnéticos**
    - **tanto en fase sólida como gas**
    - **Au entorno cuadrado-plano**
  - **Au_2Cl_6 → uno de los compuestos mejor conocidos**
    - **compuesto de partida en la química del Au**
    - **se disuelve en HCl**
      - » **anión estable $[AuCl_4]^-$** ***(cuadrado-plano)***
    - **Obtención de Au_2Cl_6: (análoga para Au_2Br_6)**
      - » **pasar corriente de Cl_2 sobre Au finamente dividido**

$2\ Au(s) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow Au_2Cl_6\ (s)$



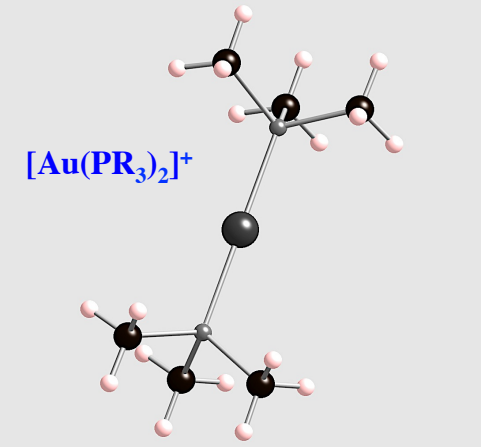
(2) Unique helical chain structure of AuF_3

(adaptadas de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed, Butterworth Heinemann, 1998)



3. Complejos de Au^{III} y Au^{I}

- **Au^{3+} (ac) → oxidante, inestable en disolución acuosa**
  - **se estabiliza mediante formación de complejos**
- **se han preparado numerosos complejos de Au^{III} (d^8)**
  - ***predominan*** **los complejos *cuadrado-plano* $[AuX_4]^-$ → ¿magnetismo?** ***diamagnéticos***
    - **$[Au(CN)_4]^-$, $[Au(N_3)_4]^-$, $[Au(NO_3\text{-}O)_4]^-$, $[Au(SCN\text{-}S)_4]^-$ (y $[AuX_4]^-$ X = F, Cl, Br)**
- **Au^+ (ac) → inestable, dismuta en disolución acuosa**

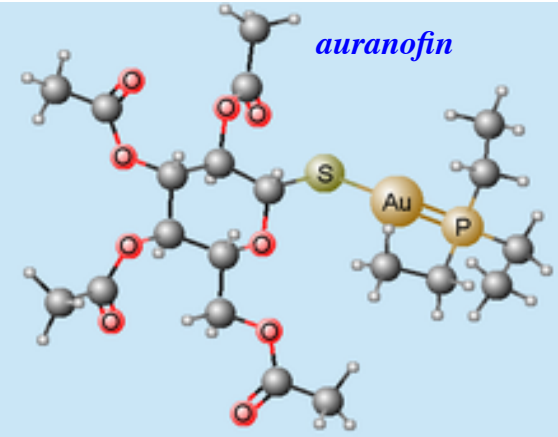


- **complejos de Au^I** ($Au^I \rightarrow d^{10}$)
  - **mayoritariamente coordinación lineal 2** ***¿hibridación?***
    - ***sp***
    - **$[AuX_2]^-$ (X = Cl, Br, I, CN)**
    - **algunos complejos trigonal-planos o tetraédricos**
  - **Au^I → ácido blando**
    - **prefiere átomos dadores blandos: S, P**

Nombra $[Au\{P(CH_3)_3\}_2]^+$ → catión bis(trimetilfosfina)oro(I)

7. Aspectos biológicos de la Plata y del Oro

- **Plata y oro no son elementos esenciales bioquímicamente**
  - **pero tienen aplicaciones médicas específicas**
- **Ag^{I} es un bactericida**
  - **monedas de Ag usadas en la antigua Grecia para *purificar* el agua**
  - **se han utilizado disoluciones diluidas de $AgNO_3$ para evitar infecciones oculares en los recién nacidos**



- **compuestos de Au → eficaces en el tratamiento de la *artritis reumatoide***
  - ***auranofin* → medicamento**
  - **reducen la inflamación**
  - **mecanismo de acción sometido a controversia**