

Ю. В. ПЛЕСҚОВ

**ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА
В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинѣм 21 V 1957)

Электроокислению серебра посвящен ряд работ. Анодные кривые заряжения серебряного электрода в растворах NaOH имеют две ступени, потенциалы которых близки к равновесным потенциалам $\varphi_{\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{O}} = 0,344$ в и $\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_2\text{O}_2} = 0,57$ в. Третья ступень соответствует выделению кислорода. По-видимому, при достаточно малых плотностях тока Ag обратимо окисляется в Ag_2O и далее в Ag_2O_2 ⁽¹⁾. Согласно другой точке зрения, Ag_2O_2 возникает не непосредственно в результате электродного процесса, а при распаде образующегося первоначально на электроде высшего окисла серебра ⁽²⁾.

При окислении озоном в растворах NaOH порошки Ag и Ag_2O приобретают потенциал, близкий к равновесному потенциалу $\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}_2|\text{Ag}_2\text{O}_3} = 0,79$ в. При удалении окислителя потенциал падает до $\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}_2\text{O}_2}$. По-видимому, в щелочных растворах трехвалентное серебро практически неустойчиво ⁽³⁾. При анодном окислении ионов Ag^+ в нейтральных и кислых растворах, содержащих анионы NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} и F^- , образуются смешанные соединения одно-, двух- и трехвалентного серебра ⁽⁴⁾.

Ионы двух- и трехвалентного серебра термодинамически неустойчивы в водных растворах ⁽⁵⁾.

Нами совместно с Б. Н. Кабановѣм ⁽⁶⁾ была определена растворимость Ag_2O в концентрированных растворах KOH и было показано, что ионы одновалентного серебра образуют трехъядерный однозарядный комплекс, состав которого может быть выражен формулой $[\text{Ag}_3\text{O}(\text{OH})_2]^-$.

Механизм окисления серебряного электрода в щелочных электролитах до сих пор остается невыясненным. В частности, неизвестно, проходит ли окисление в твердой фазе или ионы серебра переходят в раствор и далее разряжаются на электроде. Поэтому нам представлялось интересным изучить анодное окисление и восстановление щелочных растворов Ag_2O .

В качестве анода мы использовали золотой электрод, который для активации перед началом отдельных измерений подвергался попеременно катодной и анодной поляризации в 1 N H_2SO_4 . Мы снимали кривые в растворах KOH (8,4—13,4 г-экв/л), насыщенных Ag_2O , при различных скоростях вращения электрода; одна из кривых в качестве примера приведена на рис. 1 (кривая 1).

Одновременно с окислением Ag_2O на аноде происходит параллельный процесс — выделение кислорода. Для того, чтобы отделить ток, идущий на процесс окисления серебра, зависящий от интенсивности перемешивания, от тока, идущего на процесс разряда гидроксильных ионов, не зависящего при данных концентрациях щелочи и силах тока от перемешивания, мы применили метод вращающегося дискового электрода. Количественная теория конвективной диффузии к вращающемуся диску была разработана В. Г. Левичем ⁽⁷⁾ и затем подтверждена на опыте ⁽⁸⁾. По теории Левича, в случае электрохимических процессов, скорость которых определяется диффузией реагирующих частиц к электроду, при постоянной разности концентраций в середине раствора и у поверхности дискового электрода существует прямая пропорциональность между силой тока и корнем квадратным из угловой

скорости вращения электрода ω ; экстраполяция на $\omega = 0$ при постоянной величине концентрационной поляризации должна давать значение тока $i = 0$. В нашем случае оказалось, что при фиксированном значении потенциала величина тока i линейно зависит от $\sqrt{\omega}$ (рис. 2). Экстраполируя полученные экспериментально для различных потенциалов прямые на значение $\omega = 0$ (рис. 2), мы выделили ту часть общего тока, которая не зависит от скорости вращения электрода (рис. 1, 2). Расчетная кривая 2 отвечает выделению кислорода.

Вычитая значения плотностей тока, соответствующие кривой 2, из общего анодного тока (рис. 1, 1), мы получили расчетную поляризационную кривую

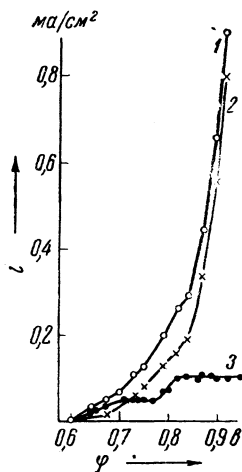


Рис. 1

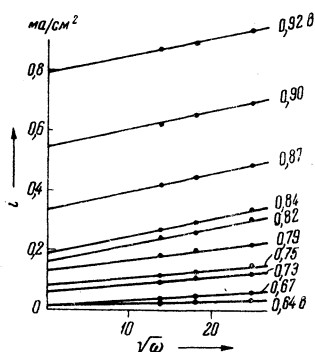
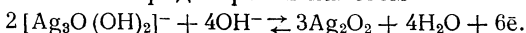


Рис. 2

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, снятые на вращающемся дисковом золотом электроде в $2,3 \cdot 10^{-4} N$ растворе Ag_2O в $13,4 N$ КОН. Скорость вращения электрода 3100 об/мин. 1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая выделения O_2 ; 3 — расчетная кривая окисления Ag_2O

Рис. 2. Зависимость плотности тока (рис. 1, 1) от угловой скорости вращения электрода

окисления Ag_2O (рис. 1, 3). Кривая имеет две волны, высота которых пропорциональна величине $\sqrt{\omega}$ и концентрации одновалентного серебра в растворе и определяется, следовательно, скоростью диффузии ионов $[Ag_2O(OH)_2]^-$ к электроду. Первая волна отвечает окислению этих ионов до Ag_2O_2 , которая постепенно покрывает электрод черным налетом



Плотность предельного тока (высота волны) равна величине предельного тока полученной экспериментально катодной поляризационной кривой восстановления ионов серебра в тех же растворах до металлического серебра (рис. 3). Вторая волна вдвое выше первой и, следовательно, соответствует окислению $[Ag_2O(OH)_2]^-$ до окиси трехвалентного серебра. Окисление в обоих случаях сопровождается заметным перенапряжением, так как наклон обеих волн в полулогарифмической системе координат (соответственно 0,09 и 0,06) больше рассчитанного по формуле концентрационной поляризации (0,058 и 0,029).

Таким образом, при помощи нового метода разделения диффузионного и недиффузионного токов на вращающемся дисковом электроде однозначно доказано, что при анодной поляризации растворов Ag_2O в крепкой щелочи серебро окисляется до Ag_2O_2 , а при достаточно высоких потенциалах — до трехвалентного. Величина тока определяется скоростью диффузии ионов одновалентного серебра к электроду; следовательно, процесс окисления и восстановления окислов серебра может идти через раствор с большими скоростями.

При проведении этих опытов нами было обнаружено, что потенциал электрода, покрытого окислами двух- и трехвалентного серебра при $\varphi = 1,0$ в при прекращении анодной поляризации немедленно начинает падать и через несколько минут принимает значение 0,6 в; сколько-нибудь заметной задержки при потенциале системы $\text{Ag}_2\text{O}_2/\text{Ag}_2\text{O}_3$ не наблюдалось. Очевидно, трехвалентное серебро весьма не устойчиво в щелочных растворах.

Мы сделали попытку оценить устойчивость ионов Ag^{II} . В растворе КОН, находящемся над осадком Ag_2O_2 (полученным окислением AgNO_3 при помощи $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ⁽⁹⁾), потенциал вращающегося неполяризуемого платинового электрода принимает значение 0,34 в (ста-

ционарный потенциал Ag в щелочных растворах Ag_2O). Снятая в таком растворе катодная поляризационная кривая имеет предельный ток, показывающий, что раствор насыщен Ag_2O . Этот раствор подвергался анодному окислению на золотом электроде при потенциале 0,73 в (выносным катодом) в течение нескольких суток для удаления следов возможных восстановителей. Потенциал погруженного в раствор вращающегося неполяризуемого платинового электрода постепенно меняется при этом от 0,34 до 0,57—0,62 в. Таким образом, в растворе создается достаточно высокая концентрация двухвалентного серебра, которое вместе с одновалентным и является потенциалопределяющим. Прекращение вращения платинового электрода вызывает резкое уменьшение его потенциала, который при возобновлении вращения опять принимает значение около 0,6 в. При прекращении анодной поляризации золотого электрода потенциал вращающегося платинового электрода медленно (в течение нескольких часов) падает до 0,34 в. По-видимому, причина этого явления заключается в том, что ионы двухвалентного серебра неустойчивы в водных растворах и постепенно восстанавливаются до одновалентного серебра (за счет выделения O_2 или окисления случайно попавших в раствор пылинок). Возможно, что платина медленно глубоко окисляется, восстанавливая ионы серебра до Ag и далее до металла.

На неустойчивость ионов Ag^{II} указывает и то обстоятельство, что при растворении химического или анодного осадка Ag_2O_2 , полученного на золотом электроде, в крепком растворе КОН серебро переходит в раствор только в виде ионов Ag^{I} (как было определено снятием катодной поляризационной кривой в этом растворе).

Несмотря на малую устойчивость ионов Ag^{II} в растворе, полученные данные позволяют заключить, что окислительно-восстановительные процессы на серебряном электроде в щелочном электролите могут идти не только в твердой фазе, но и через раствор.

Приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложение темы и проф. Б. Н. Кабанову за ценные советы, высказанные при обсуждении полученных результатов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Luther, F. Pokorny, Zs. anorg. Chem., **57**, 291 (1908). ² A. Hickling, D. Taylor, Disc. Farad. Soc., **1**, 277 (1947). ³ F. Jirsa, J. Ielinek, Zs. anorg. Chem., **158**, 61 (1929). ⁴ М. С. Скандави-Григорьев, И. Л. Шиманович, ЖОХ, **24**, 1490 (1954); **26**, 1540 (1956). ⁵ P. Delahay, M. Fourbaix, P. van Rysselberghe, J. Electrochem. Soc., **98**, 65 (1951). ⁶ Ю. В. Плесков, Б. Н. Кабанов, Журн. неорг. хим., **2**, 1807 (1957). ⁷ В. Г. Левич, ЖФХ, **18**, 335 (1944). ⁸ Ю. Г. Сивер, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **22**, 53 (1948); **23**, 428 (1949). ⁹ J. H. de Boer, J. van Ormondt, Proc. Intern. Symposium Reactivity of Solids (Gothenburg, 1952, p. 557).

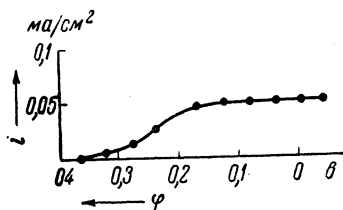


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая, снятая на вращающемся дисковом электроде в $2,3 \cdot 10^{-4} N$ растворе Ag_2O в $13,4 N$ КОН. Скорость вращения электрода 3100 об/мин.