

1. *Schlueter H.-J., Zuechner H., Braun R.* // *Z. Phys. Chem.(Munich)*. -1993. -**181**, № 12. -P. 103—110.
2. *Kalecinski J.* // *Bell. ge L'Academ. Polonaise des scinc. Ser. des scien. chim.* -1990. -**18**, № 5. -С. 263—269.
3. *Mahmoud S.S.* // *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* -1995. -**92**, № 1. -P. 162—172.
4. *Кошель И.Д., Верба А.Н., Ксенжек О.С.* // *Электрoхимия*. -1976. -**12**, № 10. -С. 1615—1618.
5. *Лурье Б.А., Чернышев А.Н., Перова Н.Н.* // *Кинетика и катализ*. -1976. -**17**, вып.6. -С. 1453—1458.
6. *Персианцева В.П., Филатов П.Г., Чечурина О.И. и др.* // *Защита металлов*. -1979. -**XV**, вып. 2. -С. 154—159.
7. *Козловский А.М., Лапина Н.А., Терский В.М.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. -1985. -**28**, вып.3. -С. 115—116.
8. *Коровин Н., Клейменов Б.* // *Информост*. -2002. -**24**, № 6. -С. 13—17.
9. *Лукащук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М.* // *Вісн. Харків. націон. ун-ту. Сер. Хім.* -2005. -№ 648. -С. 174—177.
10. *Лукащук Т.С., Ларин В.И., Бакуменко О.М.* // *Там же*. -2006. -№ 731. -С. 238—241.
11. *Молот Л.А.* *Аналитическая химия алюминия*. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 03.12.2007

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, А.В. Савчук, Л.В. Богданович, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА В КАРБАМИД-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Исследовано электрохимическое поведение серебра в низкотемпературном ион-органическом карбамид-хлоридном расплаве. Показано, что серебряный электрод анодно растворяется в эвтектическом расплаве карбамид— NH_4Cl без пассивационных затруднений. Установлены состав и структура образующихся комплексных соединений Ag(I) . Доказано, что комплексные ионы Ag(I) восстанавливаются на катоде до металла, этот процесс является обратимым и имеет диффузионный характер.

Благодаря своим уникальным свойствам — хорошей ковкости, полируемости, высокой отражательной способности, самой высокой из всех металлов тепло- и электропроводности, хорошей пайкости и другим ценным свойствам серебро, его сплавы, гальванические покрытия серебром нашли широкое применение в различных отраслях промышленности.

Электрохимическое осаждение гальванопокрытий серебром обычно проводят из водных электролитов — цианистых, гексацианоферратных, сульфитных, иодидных, роданидных [1—3]. Наиболее широко используют цианистые электролиты серебрения — их достоинствами являются простой состав, высокая рассеивающая способность, выход по току осадка из них достигает 100 %, однако их основным недостатком является токсичность, что обуславливает дополнительные траты, связанные с хранением, использованием и нейтрализацией свободных цианидов [4, 5]. Избежать этих сложностей можно, применяя для электроосаждения серебра ионные расплавы. Электрохимическое поведение серебра исследовалось в высокотемпературных ионных расплавах различно-

го состава. Так, было показано, что процесс восстановления ионов серебра в расплавах хлоридов цинка и щелочных металлов [6], а также в вольфрамно-молибдатных расплавах [7] является обратимым одноэлектронным. В связи с тем, что использование высокотемпературных расплавленных систем связано с рядом технологических трудностей, в последние годы отмечен переход к средне- и низкотемпературным ионным и ион-органическим системам. В наших предыдущих работах были исследованы электрохимические свойства низкотемпературного ион-органического экологически безопасного расплава на основе карбамида, показана возможность его использования в качестве электролита-растворителя для исследования электрохимических свойств благородных металлов Pt, Pd, Rh и их катодного выделения в виде порошков или гальванопокрытий макро- и наноструктуры [8].

Цель данной работы — определение возможности применения карбамид-хлоридного расплава для исследования электрохимического поведения серебра.

Электрохимическое поведение серебра в рас-

© С.А. Кочетова, А.В. Савчук, Л.В. Богданович, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, 2008

плаве карбамид— NH_4Cl изучали методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Рабочим электродом служила серебряная проволока с рабочей поверхностью $2.3 \times 10^{-2} \text{ см}^2$, вспомогательным — платиновая пластинка размером 3.12 см^2 , в качестве электрода сравнения использовали полужелезистый элемент Ag/Ag^+ .

Состав и структуру комплексных соединений Ag определяли в процессе анодного растворения металла методом электронной спектроскопии с помощью спектрофотометра Specord UV-VIS, переоборудованного для высокотемпературных измерений. Быстро охлажденные (закаленные) расплавы исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе Specord M-80. Правомочность такого приема для оценки состояния комплексных ионов в расплавленном состоянии показана ранее [9].

Электрохимические и спектроскопические (ЭСП) исследования осуществляли в атмосфере аргона при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Карбамид и хлорид аммония марки х.ч. сушили под вакуумом при 80°C и для исследований использовали эвтектическую смесь карбамид— NH_4Cl (16.8 % мол.).

Серебро анодно растворяется в эвтектическом расплаве карбамид— NH_4Cl , электрохимическое растворение металла происходит без пассивационных затруднений с образованием одновалентных ионов $\text{Ag}(\text{I})$ (рис. 1). Образование одновалентных

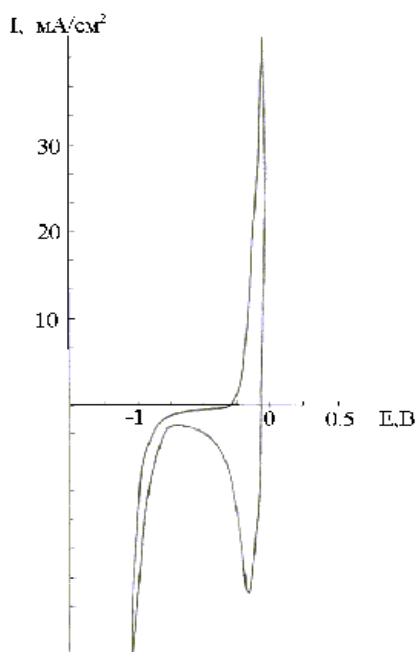


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма Ag -электрода в расплаве карбамид— NH_4Cl . $T = 120^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, $E_{\text{ср}} = \text{Ag}/\text{Ag}^+$.

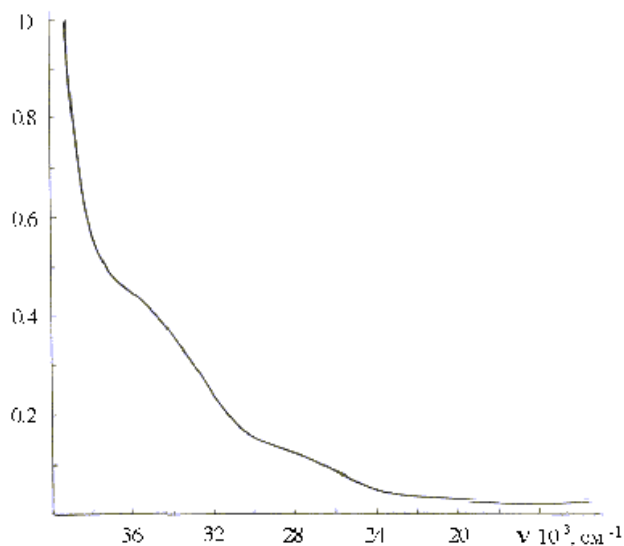


Рис. 2. Электронные спектры поглощения, снятые в процессе растворения серебряного электрода в расплаве карбамид— NH_4Cl .

ионов серебра при его анодном растворении в карбамид-хлоридном расплаве показано с помощью гравиметрии (потенциостатический электролиз в течение двух часов) и спектроскопическими методами. С помощью электронной спектроскопии поглощения во время анодного растворения Ag в исследуемом расплаве были зафиксированы две полосы переноса заряда — при 29000 и 36000 см^{-1} (рис. 2). Согласно литературным данным, это свидетельствует о переходе серебра в карбамид-хлоридный расплав в виде ионов Ag^+ , данные полосы соответствуют переносу заряда с хлора на серебро в образующемся комплексе. На ИК-спектрах карбамид-хлоридного расплава, охлажденного после анодного растворения серебряного электрода, наблюдаются колебания при 1440 и 1470 см^{-1} , что свидетельствует о появлении двух неравноценных связей $\text{C}-\text{N}$ в образовавшемся комплексе серебра и свободном карбамиде, без заметного изменения частоты валентного колебания связи (3460 и 3340 см^{-1}) по сравнению со спектром свободного карбамида (3500 и 3350 см^{-1}) [10]. Кроме этого, выявлена полоса 305 см^{-1} , характеризующая валентные колебания связи $\text{Ag}(\text{I})-\text{Cl}$. Совокупность данных спектроскопических методов анализа позволяет предположить, что при анодном растворении Ag в исследуемом расплаве ориентировочно образуется нейтральный карбамид-хлоридный комплекс серебра $[\text{AgCl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, в котором ионы серебра находятся в виде $\text{Ag}(\text{I})$. Тогда в соответствии с энергетической схемой уровней для компле-

ксов Ag (I) с симметрией (C_S) [11], полосы, наблюдаемые в спектре для комплексов $[AgCl-CO(NH_2)_2]$ могут быть отнесены к переходам: $29000\text{ см}^{-1} \rightarrow 4e(Cl) \rightarrow 5S(Ag)$; $36000\text{ см}^{-1} \rightarrow 3e(Cl) \rightarrow 5S(Ag)$. Соотношение интенсивностей выявленных полос в ЭСП также подтверждает образование искаженных комплексов Ag (I) симметрии C_S , поскольку для таких комплексов характерно присутствие двух полос [11], относящихся к переходам с переносом заряда с лиганда на металл.

При поляризации серебряного электрода в карбамид-хлоридном расплаве в катодной области потенциалов наблюдается одна волна (рис. 1). Следовательно, при электролизе исследуемого расплава комплексные ионы Ag (I), которые образуются при анодном растворении металла, восстанавливаются на катоде до металлического серебра, процесс восстановления протекает в одну стадию. Съемку циклических вольт-амперных зависимостей проводили при различных значениях скоростей наложения потенциала (0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 В/с), при этом величина катодного пика зависела от скорости развертки потенциала. На основании полученных результатов была построена зависимость $i_p/V^{1/2} = f(V^{1/2})$ и проведен расчет основных критериев обратимости катодного процесса согласно [12]. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс восстановления ионов серебра из карбамид-хлоридного расплава является обратимым и имеет диффузионный характер. При электролизе в течение 30 мин при потенциалах катодного пика на платиновой и медной подложках было осаждено плотное, мелкокристаллическое, хорошо сцепленное с основой серебряное гальваническое покрытие толщиной до 15 мкм.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку срібла в низькотемпературному йон-органічному карбамід-хлоридному розплаві. Показано, що срібний електрод анодно розчинюється в евтектичному розплаві карбамід— NH_4Cl без пасиваційних ускладнень. Встановлено склад та структуру комплексних сполук Ag (I),

що утворюються. Доведено, що комплексні йони Ag (I) відновлюються на катоді до металу, процес є оборотним та має дифузійний характер.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of silver in low-temperature ion-organic carbamide-chloride melt is investigated. It is shown, that the silver electrode is anodic dissolved in eutectic carbamide— NH_4Cl melt, electrochemical dissolution of metal occurs without passivation difficulties. The composition and structure of complex compounds of Ag (I), which formed at electrochemical dissolution of metal are certain. It is proved, that complex ions Ag (I) are reduced on the cathode up to metal, process of reduction of silver ions in the carbamide-chloride melt is convertibly and has diffusion character.

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. -Л.: Машиностроение, 1984.
2. Ямпольский А.М. Электрохимическое осаждение благородных и редких металлов. -Л.: Машиностроение: изд. 4-е, перераб. и доп., 1977.
3. Кублановский В.С., Берсирова О.Л., Литовченко К.И. и др. // Доп. НАН України. -2000. -№ 3. -С. 155—159.
4. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. -Справочник. -М: Металлургия, 1985.
5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. -М.: Глобус, 1998.
6. Зарубицкий О.Г., Омельчук А.А., Мелехин В.Т. // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 3. -С. 233—236.
7. Мальшиев В.В., Писаненко А.Д., Шаповал В.И. // Там же. -1996. -62, № 5. -С. 35—38.
8. Гуманова Н.Х., Савчук А.В., Кочетова С.А., Буряк Н.И. // Сб. докл. Харьков. нанотехнологической ассамблеи. -2007. -Т. 1. Наноструктурные материалы. -С. 130—133.
9. Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 11. -С. 2634—2637.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч.: Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
12. Галус. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.