

В.С.Кублановский, О.Л.Берсирова

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДА
ЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) ***

Квантово-химическим методом исследован механизм разряда цианидных комплексов серебра(I). Показано, что электрохимически активным комплексом является дицианоаргентат-ион, разряд которого происходит по внутрисферному механизму и который взаимодействует с электродом не только электростатически, но и с образованием кластерных связей металл—металл.

ВВЕДЕНИЕ. Хотя исследованию кинетики осаждения серебра из дицианоаргентатных комплексов посвящен ряд работ [1–10], механизм процесса восстановления серебра из дицианоаргентатных комплексов все еще обсуждается в литературе. Нет определенности по вопросу о механизме стадии реакции перехода электрохимического процесса. Кроме того, имеющиеся в литературе данные касаются изучения электрохимического восстановления серебра(I) лишь из дицианоаргентатных электролитов, не содержащих буфера, который стабилизирует электрохимический процесс, сохраняя постоянным pH прикатодного слоя.

Как было показано нами ранее [8–10], процесс восстановления серебра из дицианоаргентатного комплекса протекает через стадию адсорбции его на поверхности электрода и разряда ЭАК-комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. При высоких скоростях разряда или избытке $[\text{CN}]^-$ образуются электрохимически неактивные комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ в прикатодных слоях. В этом случае процесс разряда осложнен предшествующей гомогенной химической стадией с отщеплением цианид-иона и образованием электрохимически активного комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Известно, что разряд электрохимически активного комплекса может протекать как по внешнесферному, так и по внутрисферному механизму (рис. 1). Под внешнесферным механизмом понимают случай, когда лиганды внутренней координационной сферы электрохимически активного комплекса, который принимает не-

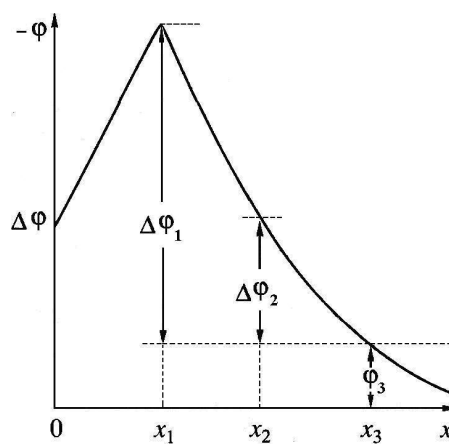


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя и тонкий механизм разряда электрохимически активных ионов: 0 — поверхность электрода; x_1 — внутренняя плоскость Гельмгольца для специфически адсорбированных лигандов (ионов); x_2 — внутренняя плоскость слоя Гельмгольца для разряда ЭАК по внутрисферному механизму; x_3 — внешняя плоскость слоя Гельмгольца — место разряда ЭАК по внешнесферному механизму.

посредственное участие в реакции перехода, отдалены от атомов электрода одним или более числом лигандов или молекул растворителя. При внутрисферном механизме один или более лигандов внутренней координационной сферы ЭАК образуют непосредственные химические связи с атомами электрода, в частном случае возможно образование кластеров со связью металл—металл. Иными словами, можно сказать, что при внешнесферном механизме центры ЭАК распо-

* Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства”, договор № 11–12 от 3.05.2012.

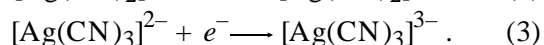
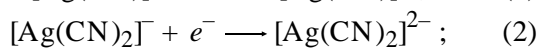
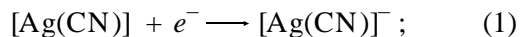
жены во внешней плоскости слоя Гельмгольца, а при внутрисферном механизме ЭАК, которые принимают участие в электрохимической стадии, находятся в области внутренней части плоскости Гельмгольца, то есть между поверхностными атомами электрода и внешней плоскостью слоя Гельмгольца.

Квантово-химическое моделирование электронного строения комплексных соединений серебра(I) с цианид-ионом было выполнено ранее [11–13] и была показана линейность связей во всех цианидных комплексах серебра. Анализ волновых функций, полученных в результате квантово-химического расчета неэмпирическим методом Хартри–Фока–Ругана электронного строения координационных соединений $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$, где $n = 1–3$, показал, что низшей вакантной молекулярной орбиталью является σ -связь и, вероятно, наличие на ней электронов ослабляет связь между атомами в молекуле. Формирование такой связи происходит в основном за счет гибридизации $4d_z^2–5s$ атомных орбиталей серебра. При этом определяющим условием является линейность связей в цианидах серебра.

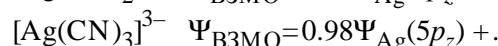
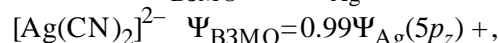
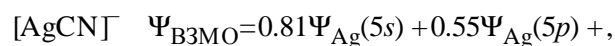
Интересно было рассмотреть присоединение электрона к этим комплексам и оценить их поведение на кластере серебра, то есть на модельном серебряном электроде. Квантово-химические расчеты выполняли с использованием метода полного пренебрежения интеграла перекрывания неограниченной версии Хартри–Фока [11–22], при помощи программных пакетов Gaussian 98, HyperChem7. Начальными условиями расчетов было наличие ограниченного числа атомов в матрице металла (десяти) и электронов на π -орбиталях атома (от одного до трех).

Используя кластерную модель, можно получить нужную информацию об энергетических эффектах взаимодействия комплексов с электродной поверхностью. Важным преимуществом кластерного подхода является возможность применения хорошо разработанных полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии.

Нами были рассмотрены следующие реакции присоединения электрона к комплексам серебра:



Анализ спиновой плотности неспаренного электрона и верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) комплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ для $n = 1–3$ показал, что основная доля этого электрона на 80–90 % преимущественно локализована на центральном атоме комплекса. Так, для комплексов:



Это означает, что при разряде комплексов перенос электрона с электродной поверхности должен осуществляться с наибольшей эффективностью на центральный атом, а наиболее вероятная ориентация комплексных соединений серебра(I) на поверхности электрода в тонком механизме должна быть face-to-face (рис. 2), что позволяет ограничиться рассмотрением переноса электрона только наиболее благоприятных ориентаций комплексов относительно электродной поверхности. Эффективные заряды на серебре в соответствующих комплексах равны: +0.6, +0.2, +0.04.

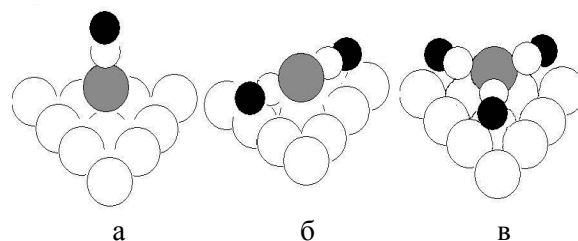
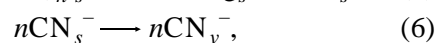
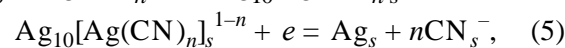


Рис. 2. Наиболее вероятная ориентация комплексных соединений $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ (для $n = 1–3$) на поверхности электрода в процессе электровосстановления.

Общую схему процесса электрохимического разряда цианидных комплексов серебра на поверхности серебряного электрода из электролита можно представить следующими уравнениями:



где Ag_{10} — модель электрода в виде поверхностного кластера, состоящего из десяти атомов серебра, а $\text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ — образовавшийся адсорбированный электрохимически активный комплекс.

Освободившиеся свободные цианиды либо диффундируют в объем электролита (CN_v^-), либо смещают равновесие координационных форм ионов серебра, либо адсорбируются на поверхности электрода (CN_s^-).

Ясно, что образовавшийся ЭАК характеризуется вполне четким координационным числом. Теоретически квантово-химическими методами моделирование процесса разряда координационных соединений провести непросто ввиду сложности самого механизма разряда вдоль поляризационной кривой, однако качественные представления являются интересными. Для исследования был использован подход и метод, изложенный в работах казанской школы электрохимиков [14, 15] для разряда цианидных комплексов меди, в которых упор сделан на выяснении ЭАК и оценки энергии активации разряда координационных ионов.

Для простейшей адсорбционной системы $\text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})]$ были проведены расчеты энергетической потенциальной кривой в зависимости от расстояния от электрода (энергии сближения с поверхностью электрода) при вертикальной ориентации комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})]$ относительно поверхности электрода. Расчеты проводили на уровне Хартри–Фока с учетом полярного растворителя на компьютере с шагом 25 пм. Из анализа кривой (рис. 3) следует, что на расстоянии около 370 пм наблюдается энергетический минимум. Нейтральная частица $[\text{AgCN}]$ проникает в приэлектродную область безбарьерно. Дальнейшее сближение частицы $[\text{AgCN}]$ с поверхностью связано с преодолением барьера высотой порядка 10–12 кДж/моль, после чего система переходит во второй минимум, положение которого примерно соответствует межатомному расстоянию в кристаллической решетке серебра (289 пм). Это свидетельствует об установлении непосредственной химической связи Ag–Ag, что позволяет принять состояние второго минимума за конечное состояние электровосстановленного комплекса.

Поскольку все из представленных на рис. 2 комплексов контактируют с поверхностью посредством центрального атома серебра, то предположили, что положение первого энергетического минимума для них также отвечает расстоянию око-

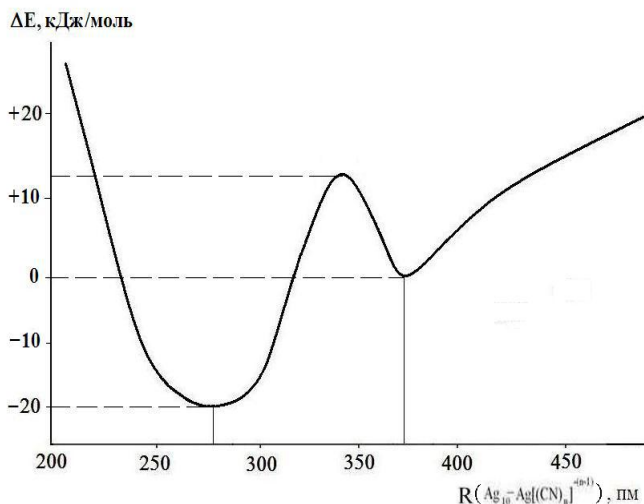


Рис. 3. Потенциальная кривая взаимодействия комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})]$ с поверхностью серебряного электрода (за ноль принята энергия сближения $[\text{Ag}(\text{CN})]$ с поверхностью электрода на расстояние 370 пм).

ло 370 пм. Для этого расстояния были проведены уточненные расчеты образования адсорбционных электрохимически активных комплексов, а именно: $\text{Ag}_{10}[\text{AgCN}]$, $\text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $\text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$. Энергетические эффекты сближения комплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ с поверхностью серебряного электрода представлены в таблице. Из нее следует, что сближение комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ с электродной поверхностью энергетически невыгодно. Энергии сближения комплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{AgCN}]$ с поверхностью имеют отрицательные значения. Процесс (2) характеризуется отрицательным значением ΔE , что указывает на возможную предшествующую хими-

Энергетические эффекты сближения комплексов $[\text{Ag}(\text{CN})_n]^{1-n}$ с поверхностью серебряного электрода на расстояние $R_{(\text{Ag}-\text{Ag})} = 370$ пм

№ процесса	Реакция	ΔE , кДж/моль
1	$\text{Ag}_{10} + [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} = \text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})_3]_s^{2-}$	+19
2	$\text{Ag}_{10} + [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} = \text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_s^- + \text{CN}^-$	-17
3	$\text{Ag}_{10} + [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} = \text{Ag}_{10}[\text{AgCN}]_s + 2\text{CN}^-$	+150
4	$\text{Ag}_{10} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \text{Ag}_{10}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_s^-$	-13
5	$\text{Ag}_{10} + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \text{Ag}_{10}[\text{AgCN}]_s + \text{CN}^-$	+160
6	$\text{Ag}_{10} + [\text{AgCN}] = \text{Ag}_{10}[\text{AgCN}]_s$	-20

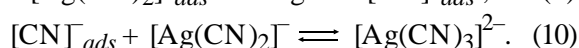
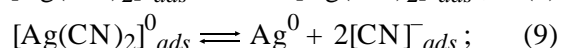
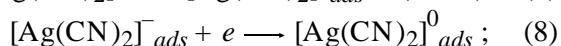
ческую реакцию перехода $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ в комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Дальнейшее понижение координационного числа до образования $[\text{AgCN}]$ становится энергетически невыгодным.

Согласно экспериментальным данным по исследованию равновесий в объеме электролита и на поверхности электрода [23–26] в системе Ag(I) —цианид-ион—вода концентрация комплексов $[\text{AgCN}]$ исчезающе мала по сравнению с концентрациями других комплексов, поэтому она не может обеспечить наблюдаемые экспериментально плотности токов.

Полученные данные свидетельствуют, что в непосредственной близости к электродной поверхности наблюдается тенденция преимущественного накопления дицианида серебра, на основе чего можно сделать заключение о том, что электрохимически активным комплексом является $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Такой вывод находится в согласии с экспериментальными данными [10, 23–25].

Попытка оценить энергию активации разряда комплексов в предположении, что перенос осуществляется по внешнесферному механизму, аналогично проделанному в работе [27] для электровосстановления цианидных комплексов меди(I), не привела к успеху, поскольку величины энергии активации получались завышенными. На основании этого можно сделать вывод, что разряд комплексов серебра по внешнесферному механизму маловероятен, а более вероятен перенос по внутрисферному механизму, что подтверждается нашими предыдущими исследованиями по влиянию материала электрода на кинетические параметры электрохимической стадии разряда координационных ионов [10].

Таким образом, можно считать доказанным, что электрохимически активным ионом является химически адсорбированный на поверхности электрода дицианоаргентат-ион, который разряжается по внутрисферному механизму:

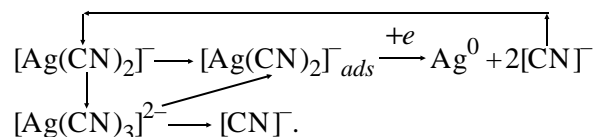


При высоких плотностях токов или в присутствии избытка цианид-ионов в прикатодном слое образуются электрохимически неактивные

комплексы $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$. В этом случае разряд осложнен предшествующей гомогенной химической стадией с образованием ЭАК $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



Общую схему процесса можно представить в виде графа:



РЕЗЮМЕ. Квантово-хімічним методом досліджено механізм розряду ціанідних комплексів срібла (I). Показано, що електрохімічно активним комплексом є диціаноаргентат-іон, розряд якого проходить за внутрішньосферним механізмом і який взаємодіє з електродом не тільки електростатично, але й з утворенням кластерних зв'язків метал—метал.

SUMMARY. A mechanism of discharge of silver (I) cyanide complexes by quantum-chemical method has been established. The inner-sphere mechanism of discharge has been proved on the basis of quantum-chemical calculations. It is shown that the electrochemically active complex (EAC) interact with the electrode not only electrostatically but also with the formation of clusters of metal—metal.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dauyotis V., Baltrunas G., Raudonis R. // *Electrochim. Acta.* -1983. -28, № 10. -P. 1319—1323.
2. Bek R.Yu., Rogozhnikov N.A. // *J. Electroanal. Chem.* -1998. -447. -P. 109—115.
3. Семерюк В.И. // *Журн. прикл. химии.* -1955. -28. -С. 1240—1246.
4. Груев И.Ю., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. -М.: Радио и связь, 1981.
5. Ямпольский А.М. // Нецианистые электролиты серебрения. -1953. -№ 65. -С. 523.
6. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных и редких металлов -Л.: Машиностроение, 1970.
7. Кублановский В.С., Городьский А.В., Белинский В.Н., Глуцак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. -Киев: Наук. думка, 1978.

8.
Кубл