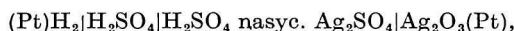


Redoxní potenciál kysličníku stříbritého v okyselené stříbrné soli

B. STEHLÍK

Katedra teoretické a fyzikální chemie Univerzity J. E. Purkyně, Brno

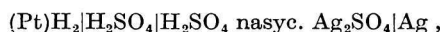
Měření potenciálu kysličníku stříbritého ve zředěné kyselině sírové nasycené síranem stříbrným, které zaznamenali R. Luther a F. Pokorný [1], propracoval důkladněji P. C. Carman [2]. S přípravkem, který vzniká smíšením roztoku dusičnanu stříbrného a peroxosíranu draselného, měřil při 0 °C elektromotorickou sílu článku



pro niž lze očekávat vztah

$$E = E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]},$$

kde E_3^0 je normální redoxní potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$ a ostatní symboly mají obvyklý význam. Pro srovnání měřil též elektromotorickou sílu článku



pro niž platí vztah

$$E' = E_0^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{H}^+]},$$

kde E_0^0 je normální potenciál stříbrné elektrody. Stálostí součtu $E + E'/2$ (tab. 1) prokázal, že podstatou použitého přípravku je kysličník stříbritý.

Tabulka 1

E_3^0 — normální potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$ při 0 °C vypočtený z EMS E a E' Carmanových článků

H_2SO_4	E mV	E' mV	$E + E'/2$	E_3^0 mV
1 N	1771	747	2145	1733
0,1 N	1741	802	2142	1730
0,01 N	1706	851	2132	1720

V tab. 1 jsou připojeny hodnoty normálního potenciálu $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$ vypočtené podle vztahu

$$E_3^0 = E + E'/2 - E_0^0/2$$

s použitím hodnoty $E_0^0 = 0,824$ V platné pro 0 °C [3]. P. Delahay [4] však uvádí pro 25 °C podstatně nižší hodnotu $E_3^0 = 1,670$ V, odvozenou z redoxního potenciálu $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$, pro nějž se literární údaje velmi liší (tab. 2). Tyto rozpory daly podnět k přezkoumání potenciálu $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$.

Tabulka 2
 Údaje o normálním potenciálu $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$ ve vztahu (7)

Autor	E_{23}^0 V	Metoda
K. Nagel [5]	1,54—1,55	nabíjení s přerušovaným proudem 25 °C
P. C. Carman [2]	1,546	klidový potenciál 0 °C
R. Luther [1]	1,57	klidový potenciál
F. Jirsa [6]	1,57	klidový potenciál
A. Hickling [8]	1,62	klidový potenciál 25 °C
P. Jones [7]	1,67—1,70	nabíjení, oscilograficky 25 °C
A. Hickling [8]	1,71	nabíjení, oscilograficky 25 °C

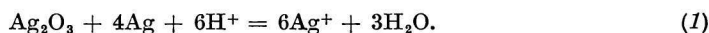
Analyticky P. Carman [2] ukázal, že oxidační číslo stříbra klesá s dobou ponechání přípravku v reakční směsi z počáteční hodnoty 3 na hodnotu 2,5, na níž se ustálí za 2 až 3 hodiny. Rentgenometrická analýza [9] ukazuje, že jde o vznik defektních krystalů. Mřížková konstanta je tím nižší, čím příprava trvala déle. Bude tedy nutno připravovat kyslíčnick stříbřitý a měřit jeho potenciál velmi rychle.

Plán práce

Kyslíčnick stříbřitý umístěný na platině lze pohodlně a rychle získat anodickou oxidační mírně okyseleného roztoku dusičnanu stříbrného. Platínové katody s vyloučeným stříbrem lze pak použít jako srovnávací elektrody k sestavení článku



v němž při konání práce probíhá čtyřelektronová reakce



Pro jeho elektromotorickou sílu lze očekávat vztah

$$E = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]}. \quad (2)$$

Normální redoxní potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3|\text{Ag}^+$ se pak vypočte podle vztahu

$$E_3^0 = E^0 + E_0^0, \quad (3)$$

kde E_0^0 je normální potenciál stříbrné elektrody.

Bude-li se elektroda chovat vratně, bude možno z hodnoty E^0 při 25 °C a z teplotního koeficientu dE^0/dT vypočítat změny termodynamických veličin pro reakci (1) a odtud i standardní termodynamické veličiny kyslíčnicku stříbřitého s použitím tabelárních hodnot pro ostatní látky a ionty v uvedené reakci.

Tabulka 3
Údaje o standardních potenciálech

Autor	Elektroda	Vztah	Označení	V
B. B. Owen [3]	Ag^+/Ag	(4)	E_0^0	0,799
W. J. Hamer [12]	$\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}$	(5)	E_{01}^0	1,170
J. F. Bonk [13]	$\text{Ag}_2\text{O}_2, \text{Ag}_2\text{O}$	(6)	E_{12}^0	1,432

Konečně bude možno revidovat i normální potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$. Převzeme-li údaje o standardních potenciálech (tab. 3) ve vztazích

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \quad (4)$$

pro stříbrnou elektrodu,

$$E_{01} = E_{01}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (5)$$

pro potenciál $\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}$ a

$$E_{12} = E_{12}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (6)$$

pro potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_2, \text{Ag}_2\text{O}$, vypočteme standardní potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$ ve vztahu

$$E_{23} = E_{23}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] \quad (7)$$

podle rovnice

$$E_{23}^0 = 2E_0^0 + E_0^0 - (E_{01}^0 + E_{12}^0). \quad (8)$$

Pokusná část

Okyselený roztok 0,5 M AgNO_3 byl elektrolyzován při teplotě místnosti mezi platinovými plíšky asi 1 cm^2 velkými. Po opláchnutí vodou byly elektrody přeneseny do roztoku známého složení a elektromotorická síla byla měřena technickým kompenzátorem QTK Metra — Blansko. Elektrody byly čistěny konc. HNO_3 a NH_4OH .

Pro okyselení roztoku při přípravě Ag_2O_3 byla dána přednost kyselině fluorovodíkové, jež měla v roztoku koncentraci asi 0,1 M, před kyselinou dusičnou, poněvadž elektrody s povlaky byly lesklejší.

Postříbřená platinová elektroda byla srovnána se stříbrnou. Ukázalo se, že plně vyhovuje a je výhodnější než stříbrná, která vyžaduje dlouhé čištění.

Když byly elektrody umístěny do dvou nádobek spojených můstkem, naměřila se tatáž elektromotorická síla jako při jejich ponoření do roztoku v téže nádobce. Není tedy nebezpečí, že by ionty trojmocného stříbra vysílané kyslíčkem stříbřitým ovlivňovaly potenciál stříbrné elektrody. Používalo se proto jednoduššího uspořádání se vzdáleností elektrod asi 2 cm.

Když se zjistilo, že množství prošlého proudu nemá vliv na hodnotu elektromotorické síly, používalo se proudu 10 mA po dobu 1 až 2 minut.

Elektromotorická síla článku zpočátku klesá rychlostí 1 mV asi za 10 minut, později pomaleji. Při rychlém měření, které se dá reprodukovat s přesností na milivolyty, není grafická extrapolace k době přípravy nutná.

Míchání roztoku nemá při počátečních měřeních zřetelný vliv na hodnotu elektromotorické síly. Po denním stání však způsobuje pokles asi o 2 mV.

Aby měření teplotního koeficientu elektromotorické síly bylo rychlé, přichystaly se roztoky asi 5, 15, 25 a 35 °C teplé a elektrody byly do nich přenášeny. Při změření elektromotorické síly zaznamenala se současně přesná hodnota teploty. Výsledky se zpracovávají graficky.

Výsledky

V tab. 4 jsou uvedeny dvě serie pokusů. V první serii byly míchány roztoky HNO_3 a AgNO_3 v různých poměrech při teplotě místnosti 21 °C a prokázalo se, že elektromoto-

Tabulka 4
Výsledky měření

	t °C	c mol/l		$1000 f^{\pm}$		E mV	E^0 mV	E mV	dE/dT mV/deg
		HNO_3	AgNO_3	HNO_3	AgNO_3				
A	21	0,05	0,005	820	780	1042	955	1758	
		0,05	0,05	791	734	956	954	1757	
		0,005	0,005	902	896	952	955	1758	
		0,005	0,05	820	780	864	953	1756	
B	25	0,36	0,009	728	577	1110	958	1757	1,62
		0,2	0,05	744	631	1018	958	1757	1,22
		0,036	0,09	781	713	923	957	1756	0,83

t — teplota měření; c — koncentrace; u serie *A* faktor HNO_3 0,934, u *B* 1,016; f^{\pm} — střední aktivitní koeficient; E — EMS článku; E^0 — podle (2); E_3^0 — standardní potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$; dE/dT — teplotní koeficient EMS článku.

rická síla článku se řídí vztahem (2), neboť vypočtené hodnoty E^0 jsou prakticky stálé. Uvedené hodnoty středních aktivitních koeficientů pro danou iontovou sílu roztoku se získaly interpolací tabelárních hodnot [10]. V druhé podobně uspořádané serii byla elektromotorická síla měřena při různých teplotách. Uvedeny jsou hodnoty odečtené z grafu pro 25 °C. Výpočet E_3^0 pro 25 °C vede v obou seriích k shodným výsledkům. Konečně jsou u druhé serie uvedeny teplotní koeficienty elektromotorické síly, které se mění s logaritmem poměru $[\text{H}^+]/[\text{Ag}^+]$ prakticky lineárně.

Standardní potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$ má pravděpodobnou hodnotu $E_3^0 = 1,757$ V.

Pro teplotní koeficient elektromotorické síly článku při stejné aktivitě iontů H^+ a Ag^+ se našla hodnota $dE/dT = 0,97$ mV/deg.

Poněvadž elektromotorická síla článku se řídí vztahem (2), její hodnoty jsou reprodukovatelné a nejsou zřetelně ovlivňovány mícháním, lze elektrodu pokládat za vratnou. Naměřené hodnoty lze tedy použít k výpočtu termodynamických veličin, které jsou uvedeny v tab. 5 pro Ag_2O_3 . Hodnoty pro ostatní látky a ionty v rovnici (1) byly převzaty z tabulek [11].

Tabulka 5
Standardní termodynamické veličiny kysličníků stříbra

Autor	Látka	ΔG^0	ΔH^0	S^0
W. J. Hamer [12]	Ag ₂ O	-2,59	-7,3	29,1
J. F. Bonk [13]	Ag ₂ O ₃	6,93	-5,54	27,6
tato práce	Ag ₂ O ₃	29,0	7,9	25

ΔG^0 — slučovací volná entalpie kcal/mol; ΔH^0 — slučovací entalpie kcal/mol; S^0 — entropie cal/deg . mol.

Pro standardní potenciál Ag₂O₃, Ag₂O₂ vyplývá podle (8) za použití hodnot z tab. 3 hodnota $E_{2,3}^0 = 1,711$ V.

Diskuse

Pro normální potenciál Ag₂O₃, Ag⁺ při 0 °C vyplývá z nalezených hodnot hodnota $E_3^0 = 1,733$ V. S tím souhlasí nejvyšší hodnota vypočtená z Carnanových měření (tab. 1). Druhé dvě hodnoty jsou poněkud nižší, což může být zaviněno nestalostí přípravku. Delahayova [4] hodnota $E_3^0 = 1,670$ V při 25 °C je nesprávně nízká, poněvadž byla odvozena z nesprávně nízké hodnoty pro standardní potenciál Ag₂O₃, Ag₂O₂.

Tab. 5 umožňuje srovnání standardních termodynamických veličin tří kysličníků stříbra.

Standardní volná slučovací entalpie roste od stálého Ag₂O k nestálému Ag₂O₃. Hodnota pro Ag₂O₃ je značně vyšší než 20,864 kcal/mol, kterou uvádí P. Delahay [4] a označuje ji za nejistou. Poněvadž Ag₂O₃ se tepelně rozkládá přímo na Ag₂O [14], vypočteme pro reakci Ag₂O₃ = Ag₂O + O₂ hodnotu rovnovážného tlaku kyslíku p při 25 °C. Změny standardní volné entalpie při této reakci $\Delta G^0 = -31,6$ kcal vyplývá podle vztahu $\Delta G^0 = -RT \ln p$ hodnota $p = 10^{23}$ atm. Reakce, jejíž rychlost byla v citované práci sledována, byla tedy oprávněně považována za velmi vzdálenou od rovnovážného stavu.

Také standardní slučovací entalpie roste od endotermního Ag₂O k silně exotermnímu Ag₂O₃. Na tuto endotermnost ukazuje výbušnost Ag₂O₃ při zahřátí [14].

Pozoruhodné je klesání standardní entropie od Ag₂O k Ag₂O₃. Souvisí to pravděpodobně s tím, že v krystalové mřížce s plošně centrovanými atomy stříbra [9] se omezuje kmitání atomů s rostoucím počtem vazeb a rostoucími meziatomovými vzdálenostmi.

Odvozená hodnota standardního potenciálu Ag₂O₃, Ag₂O₂ souhlasí s oscilografickým měřením A. Hicklinga a D. Taylora [8]. Ostatní hodnoty uvedené v tab. 2 jsou nesprávně nízké.

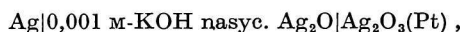
Vysvětlení nejstarší a dlouho uznávané hodnoty R. Luthera a F. Pokor-
r (1.) [1] $E_{13}^0 = 1,57$ V lze hledat v tom, že Ag_2O_3 obsahuje vždy příměs
stříbrné soli, takže při jeho pročištění do zásaditého prostředí vznikne nestabilní
potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}$, pro nějž platí vztah

$$E_{13} = E_{13}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+], \quad (9)$$

kde

$$E_{13}^0 = (E_{12}^0 + E_{23}^0)/2 = 1,571 \text{ V}. \quad (10)$$

K ověření tohoto výkladu byla s popsaným zařízením měřena elektro-
motorická síla článku:



pro niž lze podle (9) a (5) očekávat hodnotu

$$E = E_{13}^0 - E_{01}^0.$$

Počáteční hodnota $E = 0,40$ V rychle roste, takže se dá těžko zachytit s větší
přesností. Po 1 a půl hodině se elektromotorická síla prakticky ustaluje
na nereprodukovatelných hodnotách v okolí $E = 0,42$ až $0,43$ V. Počáteční
hodnota $E_{13}^0 = 0,40 + 1,17 = 1,57$ V souhlasí tedy s výpočtem. Potenciál
je však nestálý, poněvadž reakcí vzniká i Ag_2O_2 a vytvářejí se smíšené poten-
ciály tří kyslíčnicků stříbra.

Také nízké hodnoty klidového potenciálu $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$ na nabíjecích
křivkách stříbra v alkalickém prostředí lze vysvětlit nerovnovážností soustavy.
Pokud je na elektrodě Ag_2O vedle Ag nebo Ag_2O_2 , je koncentrace iontů Ag^+
určena rozpustností Ag_2O , tj. vztahem

$$\ln [\text{Ag}^+] = \ln [\text{H}^+] + \frac{F}{RT} (E_{01}^0 - E_0^0), \quad (11)$$

který vyplývá ze srovnání (4) a (5), kdežto při rovnovážném potenciálu
 $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$ je určena vztahem

$$\ln [\text{Ag}^+] = \ln [\text{H}^+] + \frac{2F}{RT} (E_2^0 - E_3^0), \quad (12)$$

který vyplývá srovnáním vztahu pro potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{3RT}{2F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Ag}^+] \quad (13)$$

se vztahem pro potenciál $\text{Ag}_2\text{O}_2, \text{Ag}^+$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{2RT}{F} \ln [\text{H}^+] - \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+], \quad (14)$$

kde hodnotu E_2^0 lze vypočítat podle rovnice

$$E = E_2 + E_{01}^0 - E_0^0. \quad (15)$$

Vznikne-li při postupné oxydaci stříbra soustava $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$, má koncentrace iontů Ag^+ klesnout z hodnoty $2 \cdot 10^6[\text{H}^+]$, která vyplývá z (11), na hodnotu $36[\text{H}^+]$, která vyplývá z (12). Pokud zůstává koncentrace iontů Ag^+ vyšší, nejsou kysličníky Ag_2O_3 a Ag_2O_2 v rovnováze a naměřený potenciál je nesprávný.

Souhrn

Galvanický článek $\text{Ag}|\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3|\text{Ag}_2\text{O}_3(\text{Pt})$ má při 25°C a při stejné aktivitě iontů Ag^+ a H^+ elektromotorickou sílu $E^0 = 0,958 \text{ V}$ a teplotní koeficient $dE^0/dT = 0,97 \text{ mV/deg}$. Z toho byly vypočteny tyto údaje: standardní potenciál $E_3^0 = 1,757 \text{ V}$ pro $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$ a $E_{23}^0 = 1,711 \text{ V}$ pro $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$. Standardní termodynamické veličiny Ag_2O_3 jsou $\Delta G^0 = 29,0 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^0 = 7,9 \text{ kcal/mol}$ a $S^0 = 25 \text{ cal/deg} \cdot \text{mol}$.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОКСИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА В ПОДКИСЛЕННОЙ СОЛИ ОДНОВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

Б. Стеглик

Кафедра теоретической и физической химии Университета имени Я. Э. Пуркyně, Брно

Галванический элемент $\text{Ag}|\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3|\text{Ag}_2\text{O}_3(\text{Pt})$ имеет при 25°C и при одинаковой активности ионов Ag^+ и H^+ электродвижущую силу $E^0 = 0,958 \text{ в}$ и температурный коэффициент $dE^0/dT = 0,97 \text{ мВ/deg}$. Из этого были вычислены следующие данные: стандартный потенциал $E_3^0 = 1,757 \text{ в}$ для $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$ и $E_{23}^0 = 1,711 \text{ в}$ для $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$. Стандартные термодинамические величины Ag_2O_3 следующие: $\Delta G^0 = 29,0 \text{ ккал/моль}$, $\Delta H^0 = 7,9 \text{ ккал/моль}$ и $S^0 = 25 \text{ кал/deg} \cdot \text{моль}$.

REDOXPOTENTIAL DES SILBER(III)-OXIDS IN ANGESÄUERTEM SILBERSALZ

B. Stehlík

Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie an der J. E. Purkyně-Universität, Brno

Das galvanische Element $\text{Ag}|\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3|\text{Ag}_2\text{O}_3(\text{Pt})$ besitzt bei 25°C und bei gleicher Aktivität der Ionen Ag^+ und H^+ eine elektromotorische Kraft von $E^0 = 0,958 \text{ V}$ und den Temperaturkoeffizienten $dE^0/dT = 0,97 \text{ mV/deg}$. Daraus wurden folgende Angaben berechnet: das Standardpotential $E_3^0 = 1,757 \text{ V}$ für $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}^+$, und $E_{23}^0 = 1,711 \text{ V}$ für $\text{Ag}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{O}_2$. Die thermodynamischen Standardgrößen des Ag_2O_3 sind $\Delta G^0 = 29,0 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^0 = 7,9 \text{ kcal/mol}$, und $S^0 = 25 \text{ cal/deg} \cdot \text{mol}$.

LITERATURA

1. Luther R., Pokorný F., *Z. anorg. Chem.* **57**, 290 (1908).
2. Carman P. C., *Trans. Faraday Soc.* **30**, 556 (1934).
3. Owen B. B., Brinkley S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2233 (1938).
4. Delahay P., Pourbaix M., Rysselberghe P., *J. Electrochem. Soc.* **98**, 65 (1951).
5. Nagel K., Ohse R., Lange E., *Z. Elektrochem.* **61**, 795 (1957).
6. Jirsa F., Jelínek F., *Z. anorg. Chem.* **158**, 61 (1926).
7. Jones P., Thirsk H. R., Wynne-Jones W. F. K., *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1003 (1956).
8. Hickling A., Taylor D., *Faraday Soc. Discussion* **1**, 277 (1947).
9. Stehlík B., Weidenthaler P., Vlach J., *Collection* **24**, 1581 (1959).
10. Kortüm G., Bockris J. O'M., *Textbook of Electrochemistry*, Vol. II, 661 a 665. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1951.
11. Karapetjanc M. C., *Chemická termodynamika*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953.
12. Hamer W. J., Craig D. N., *J. Electrochem. Soc.* **104**, 206 (1957).
13. Bonk J. F., Garrett A. B., *J. Electrochem.* **106**, 612 (1959).
14. Stehlík B., *Chem. zvesti* **15**, 474 (1961).

Do redakcie došlo 11. 10. 1961

Adresa autora:

Prof. dr. Blahoslav Stehlík, Katedra teoretické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty University J. E. Purkyně, Brno, Kotlářská 2.