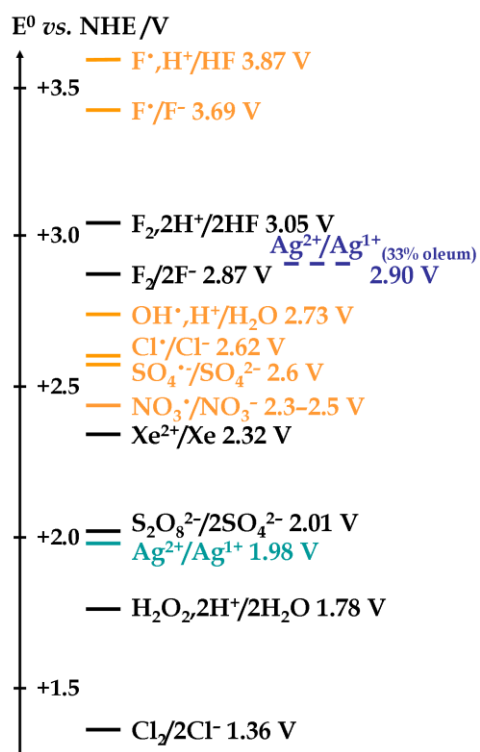


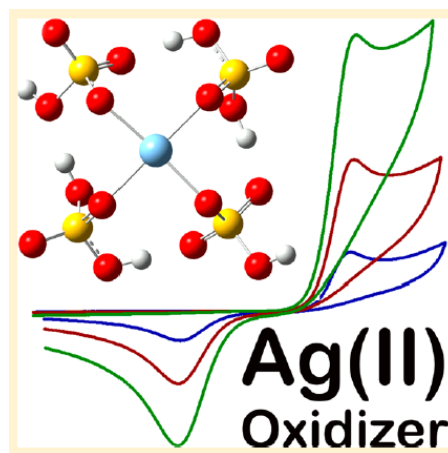
Elektrochemiczna synteza ekstremalnie silnego utleniacza opartego o Ag(2+)

Reakcje utlenienia-redukcji (w skrócie redoks) to – obok reakcji kwasowo-zasadowych – drugi najbardziej fundamentalny typ reakcji znanych w chemii. Utleniacze to pierwiastki i związki chemiczne zdolne do odbierania elektronów innym pierwiastkom i związkom chemicznym. Miarą zdolności utleniającej jest tzw. standardowy potencjał redoks, E^0 ; w praktyce używa się również wartości potencjału formalnego, $E^{0'}$; który jest zależny od warunków środowiska, np. wartości pH. Za bardzo silne utleniacze uznaje się zwyczajowo układy charakteryzowane wartością $E^{0'} > +2$ V w tzw. skali wodorowej. Układów takich jest jednak stosunkowo niewiele, należy do nich np. pierwiastkowy fluor, nadtlenodisiarczany, czy związki gazów szlachetnych (ksenonu i kryptonu).



Rys. 2. Wartości standardowych potencjałów redox i potencjałów formalnych dla niektórych par redox. Odpowiednie wartości dla pary $Ag(2+)/Ag(1+)$ pokazano w kolorach zielonym i granatowym.

W dwóch niedawno opublikowanych pracach mgr Piotr Połczyński, dr Rafał Jurczakowski i Prof. Wojciech Grochala z Uniw. Warszawskiego opisali elektrochemiczną syntezę soli srebra dwuwartościowego, $Ag(2+)$. Badacze pokazali, że potencjał formalny pary $Ag(2+)/Ag(1+)$ jest bardzo silnie zależny od wartości pH. Np., badacze zaobserwowali, że w wyniku elektrolizy soli $Ag(1+)$ w superkwaśnym środowisku stężonego kwasu siarkowego i oleum tworzy się ciemnożółta ciecz zawierająca paramagnetyczne kationy $Ag(2+)$ (**Rys.1**). Dla 33% oleum potencjał formalny osiąga wartość +2.9 V, przewyższając wartość $E^{0'}$ dla pary $(F_2, 2H^{\cdot}/2HF)$ w środowisku zasadowym (+2.87 V) i tylko nieco odstając od wartości E^0 dla pary $(F_2, 2H^{\cdot}/2HF)$ w środowisku kwaśnym (+3.05 V) (**Rys.2**).



Rys. 1. Woltamogramy cykliczne dla soli srebra(I) w oleum (dla różnych stężeń) wraz z modelem solwatowanej cząsteczki wodorosiarczanu srebra(II) będącej prawdopodobnym produktem utlenienia, $Ag(2+)(HSO_4)_2(H_2SO_4)_2$.

Uzyskane wyniki sugerują, że badaczom udało się zsyntezować **najsilniejszy znany utleniacz nie zawierający fluoru**. Wyzwaniem jest teraz synteza i kompletna charakterystyka produktu elektrolizy w fazie stałej (wypadającego z roztworu jako czarny osad) oraz próby oksydatywnej aktywacji inertnych chemicznie węglowodorów, gazów cieplarnianych oraz różnorodnych zanieczyszczeń za pomocą "żółtego roztworu" soli $Ag(2+)$ w kwasie siarkowym.

Artykuł "*Stabilization and strong oxidizing properties of Ag(II) in a fluorine-free solvent*" został opublikowany w czasopiśmie *Chemical Communications* 49(68): 7480-7482 2013 oraz wyeksponowany na okładce czasopisma, zaś praca "*Strong and long-lived free-radical oxidizer based on silver(II). Mechanism of Ag(I) electrooxidation in concentrated H_2SO_4* " ukazał się w czasopiśmie *Journal of Physical Chemistry C* 117(40): 20689-20696 2013.