

УДК 541.135

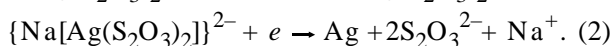
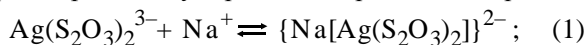
Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОННОЙ ПАРЫ  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$  В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Методами гидродинамической вольтамперометрии и потенциометрии с  $Na^+$ -селективным электродом изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из водных растворов, содержащих  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$  (соотношение  $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$ ) и разное количество перхлората натрия ( $C_{Na^+} = 0.05\text{--}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Токи обмена восстановления комплексов серебра ( $\lg i_0 = -4.00 \text{—} -3.20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и значения коэффициентов переноса  $\alpha$  ( $0.11\text{--}0.39$ ) зависят от концентрации катионов натрия. Первый порядок электрохимической реакции по ионам натрия определен из зависимостей токов обмена и токов прямой реакции при постоянном потенциале от равновесной концентрации катионов  $Na^+$ . В диапазоне концентраций ионов натрия  $0.05\text{--}0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  среднее координационное число разряжающегося иона  $k$  близко к единице. Электрохимически активным комплексом при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является ионная пара  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Изучение особенностей электродных процессов в тиосульфатных растворах представляет интерес в связи с применением тиосульфатных солей в качестве нетоксичного компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии золота и серебра [1], а также разработкой технологии рациональной утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов фоновго электролита [2—4]. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при соотношении  $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$ , где в объеме раствора преобладает комплекс  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ , изучено нами в растворах, содержащих диметилформамид и карбамид [3, 4]. Введение в водные растворы амидов изменяет структуру этих растворов и сольватацию ионов. Установлено, что электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является внешнесферный ассоциат (ионная пара — ИП)  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$ , образование которого предшествует реакции переноса электрона:



Целью данной работы является изучение кинетики электрохимического восстановления ионной пары  $\{Na[Ag(S_2O_3)_2]\}^{2-}$  в водном растворе.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Рабочие растворы содержали  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$  (соотношение  $Ag : S_2O_3^{2-} = 1:25$ ) и разное количество перхлората натрия  $NaClO_4$ . Аналитическая концентрация ионов  $Na^+$  составляла  $0.05\text{--}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Необходимое значение кислотности растворов ( $pH 9.5 \pm 0.3$ ) создавали добавлением гидроксида натрия. Растворы готовили из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Исследование кинетики восстановления комплексов серебра проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли на персональном компьютере с помощью программы IPC2000. Равновесную концентрацию ионов натрия  $Na^+$  измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селективным электродом ЭЛИС-112Na (Измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  растворе NaCl в течение 1 сут.

Диаметр дискового серебряного поликристаллического электрода 3 мм. Электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод с насыщенным раствором NaCl, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Поляризационные кривые снимали в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Ско-

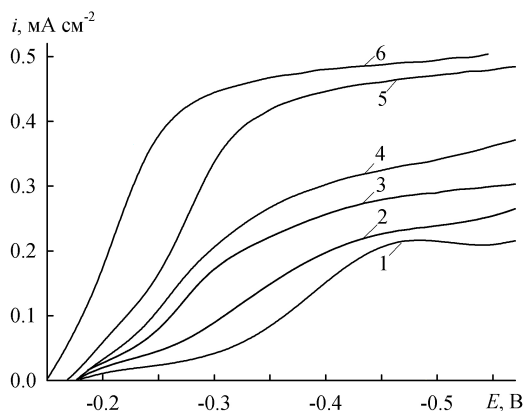


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра в растворах, содержащих 1 ммоль·л<sup>-1</sup> AgClO<sub>4</sub>, 25 ммоль·л<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и разное количество NaClO<sub>4</sub>, моль·л<sup>-1</sup>: 1 — 0.050; 2 — 0.069; 3 — 0.092; 4 — 0.123; 5 — 0.249; 6 — 1.000.  $n = 1000$  об·мин<sup>-1</sup>;  $\nu = 5$  мВ·с<sup>-1</sup>.

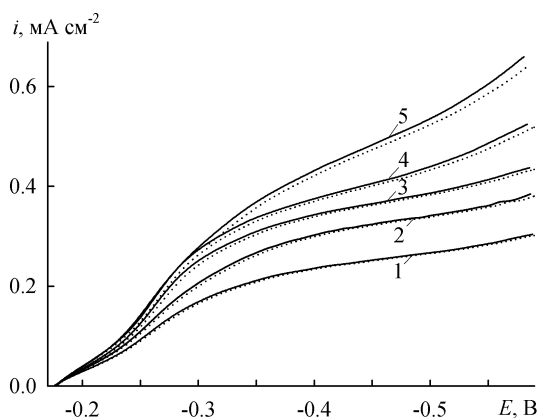


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра с учетом и без учета (пунктир) омических потерь в растворе, содержащем 1 ммоль·л<sup>-1</sup> AgClO<sub>4</sub>, 25 ммоль·л<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 123 ммоль·л<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> при разных скоростях вращения электрода, об·мин<sup>-1</sup>: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000; 5 — 2500.  $\nu = 5$  мВ·с<sup>-1</sup>.

рость развертки потенциала 5 мВ·с<sup>-1</sup>.

Особенности приготовления растворов, подготовки электродов и обработки поляризационных кривых (учет омических потерь  $IR$ ) приведены в работах [3, 4].

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На рис. 1, 2 приведены поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра, полученные в растворах с разной концентрацией катионов натрия (рис. 1) и при разных скоростях вращения электрода (рис. 2). Рост предельных токов восстановления комплексов серебра при увеличении

концентрации фонового электролита обусловлен уменьшением вклада миграционной составляющей. С увеличением содержания катионов натрия стационарный потенциал (рис. 1) смещается в сторону положительных значений. Такое поведение потенциала характерно для внешнесферного комплексобразования [5].

Для определения параметров реакции электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра разделяли кинетическую  $i_k$  и диффузионную  $i_d$  составляющие тока, анализируя поляризационные зависимости в координатах  $i^{-1} - \omega^{-0.5}$  при разных потенциалах (рис. 3) согласно уравнению [6]

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2}}, \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $\nu$  — кинематическая вязкость;  $\omega$  — скорость вращения электрода.

Величины  $i_k$  определяли при экстраполяции линейных зависимостей  $i^{-1} - \omega^{-0.5}$  на ось ординат и представляли в тафельских координатах  $\lg i_k - \eta$  для определения токов обмена и коэффициентов переноса  $\alpha$ .

Кинетические параметры реакции электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в водных растворах приведены в таблице. Токи обмена восстановления тиосульфатного комплекса серебра и значения коэффициентов переноса зависят от концентрации Na<sup>+</sup> (таблица). На рис. 4 приведены зависимости  $\lg i_0$  от логарифма равновесной концентрации ионов натрия  $\lg[Na^+]$ . В интервале концентраций  $C_{Na^+}$  0.05—0.25 моль·л<sup>-1</sup> порядок  $p$  электрохимической реак-

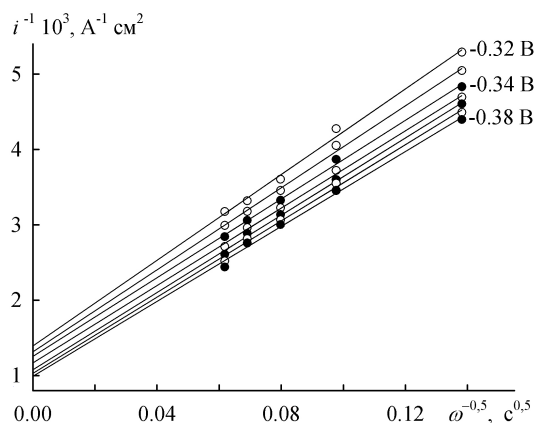


Рис. 3. Зависимости  $i^{-1} - \omega^{-0.5}$ , полученные при разных потенциалах. Состав раствора, как на рис. 2.

**Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в водных растворах**

$C_{\text{Na}^+}$ ммоль·л <sup>-1</sup>	$[\text{Na}^+]$	$-E$ , В	$-\lg i_{\text{o}_2}$ А·см <sup>-2</sup>	$\alpha$	$\frac{\partial \lg i_{\text{o}}}{\partial \lg [\text{Na}]}$	$\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{Na}]}$	$k$
50	27.5	0.182	4.00	0.39	1.079	0.014	0.94
69	42.9	0.180	3.88	0.11	1.079	0.014	0.87
92	55.2	0.179	3.74	0.13	1.079	0.014	0.87
123	80.3	0.177	3.50	0.15	1.079	0.014	0.88
249	168.4	0.171	3.24	0.18	1.079	0.014	0.88
1000	862.0	0.149	3.20	0.33	0.047	0.031	-0.30

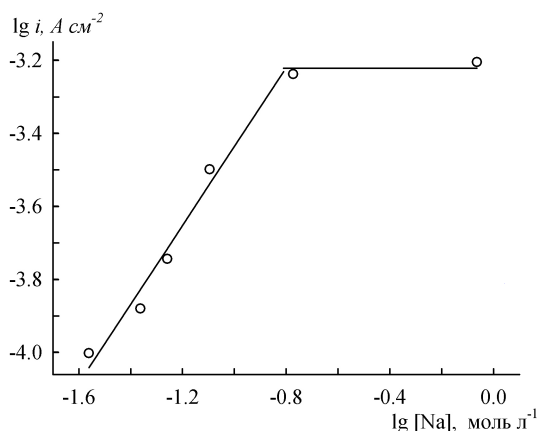


Рис. 4. Зависимость логарифмов токов обмена от логарифма равновесной концентрации ионов натрия.

ции по ионам натрия составляет:

$$p = \frac{\partial \lg i_{\text{o}}}{\partial \lg [\text{Na}]} = 1.08 \approx 1.$$

С увеличением концентрации  $\text{Na}^+$  он стремится к нулю. Это свидетельствует о том, что в состав разряжающейся комплексной частицы входит катион натрия  $\text{Na}^+$ . Так же, как при катодном восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из растворов, содержащих амиды — диметилформамид и карбамид [3, 4], при восстановлении из водного раствора электрохимически активным комплексом является ионная пара  $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ . Увеличение концентрации катионов  $\text{Na}^+$  сдвигает равновесие химической реакции (1) в сторону образования ионной пары  $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ . Этот внешнесферный комплекс становится доминирующим в растворе и дальнейший рост концентрации  $\text{Na}^+$  не влияет на скорость его восстановления, порядок реакции по ионам натрия становится равным нулю.

Среднее координационное число электрохимически активного комплекса  $k$  можно определить по уравнению Геришера [7]:

$$k = \frac{\partial \lg i_{\text{o}}}{\partial \lg [\text{Na}]} - (1-\alpha) \frac{zF}{2.303 RT} \frac{\partial E}{\partial \lg [\text{Na}]} \quad (4)$$

В диапазоне концентраций ионов натрия 0.05—0.25 моль·л<sup>-1</sup> величина  $k$  составляет 0.87—0.94  $\approx 1$  (таблица). При большей концентрации ионов натрия  $k \approx 0$ . Уменьшение величины  $k$  до нуля при  $C_{\text{Na}^+} > 0.25$  моль·л<sup>-1</sup> также объясняется образованием доминирующей в объеме раствора ионной пары  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ .

Среднее координационное число электрохимически активного комплекса  $k$  можно также определить при постоянном потенциале из зависимости логарифмов тока прямой реакции  $\lg(i_{\text{пр}i})/(i_{\text{пр}i}-i)$  от логарифма равновесной концентрации катионов натрия  $[\text{Na}^+]$  по уравнению [8]:

$$\partial \lg \frac{|i|}{1-i/i_d} / \partial \lg [\text{Na}] = k - n \quad (5)$$

В уравнении  $n$  — среднее координационное число ионной пары, в изучаемой электрохимической системе изменяется от 0 до 1.

Зависимость логарифмов тока прямой реакции  $\lg(i_{\text{пр}i})/(i_{\text{пр}i}-i)$ , определенных из поляризационных кривых (рис. 1), от логарифма равновесной концентрации катионов натрия  $\lg[\text{Na}]$  приведена на рис. 5. Порядки реакции по катионам натрия, полученные при потенциалах -0.20, -0.22, -0.25 и

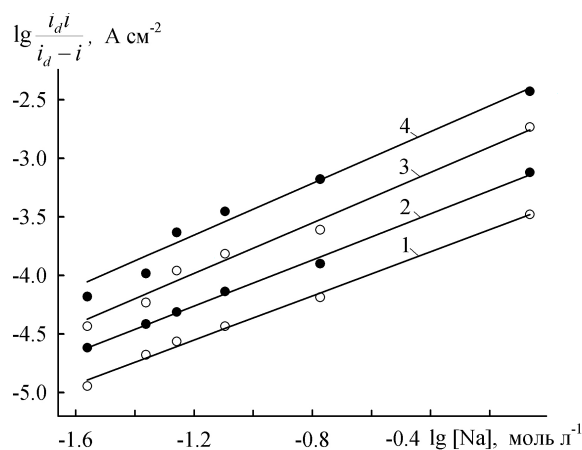


Рис. 5. Зависимости логарифмов токов прямой реакции  $\lg i_d i / (i_d - i)$  от логарифма равновесной концентрации ионов натрия  $\lg[\text{Na}^+]$ , полученные при потенциалах  $E$ , В: 1 — -0.20; 2 — -0.22; 3 — -0.25; 4 — -0.28.

-0.28 В, соответственно равны 0.94, 0.99, 1.08 и 1.10. Значение  $k$  близко к единице.

Таким образом, электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из водных растворов является ионная пара  $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ . Среднее координационное число по катионам натрия этого внешне-сферного ассоциата можно рассчитать по известным уравнениям для определения  $k$  внутрисферных комплексов.

**РЕЗЮМЕ.** Методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з  $\text{Na}^+$ -селективним електродом вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з водних розчинів, що містили  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (співвідношення  $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:25$ ) і різну кількість перхлорату натрію ( $C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Струми обміну відновлення комплексів срібла ( $\text{Igi}_0 = -4.00 \text{—}-3.20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ ) і значення коефіцієнтів переносу  $\alpha$  ( $0.11\text{—}0.39$ ) залежать від концентрації катіонів натрію. Із залежностей струмів обміну і струмів прямої реакції при постійному потенціалі від рівноважної концентрації катіонів  $\text{Na}^+$  визначено перший порядок електрохімічної реакції по іонах натрію. У діапазоні концентрацій іонів натрію  $0.05\text{—}0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  середнє координаційне число іона, що розряджається,  $k$  близьке до одиниці. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла є іонна пара  $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ .

**SUMMARY.** The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from water solutions containing

$1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgClO}_4$ ,  $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ratio  $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:25$ ) and different amounts of sodium perchlorate ( $C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a  $\text{Na}^+$  selective electrode. The exchange current of reduction of silver complexes ( $\text{Igi}_0 = -4.00$  to  $-3.20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) and the values of transfer coefficients ( $0.11\text{—}0.39$ ) depend on the concentration of sodium cations. The first order electrochemical reaction of sodium ions has been determined from the dependence of exchange currents and direct reaction currents at constant potential on the equilibrium concentration of  $\text{Na}^+$  cations. The average coordination number of discharging ion  $k$ , is 1 in the concentration range sodium ion  $0.05\text{—}0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The electrochemically active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes is the ion pair  $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ .

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. Eng. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.
2. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23—24. -P. 3429—3441.
3. Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 46—50.
4. Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -77, № 1. -С. 40—43.
5. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешне-сферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Gerischer H. // Z. phys.Chem. -1953. -202. -S. 292—301.
8. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.2011

УДК 543.272.3

**С.И. Кричмар, В.М. Безпальченко**

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР С ИОД-ИОДИДНОЙ СИСТЕМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ДИОКСИДА АЗОТА В ГАЗАХ

Предложена конструкция электрохимического газового сенсора для определения концентрации смеси диоксида азота в атмосфере на уровне в несколько сотен раз ниже ПДК. Электродная система расположена на перфорированном цилиндрическом корпусе, внутри которого находится раствор иодида калия. Электрод сравнения — слой углеродной ткани — расположен под индикаторным электродом, а между ними находится электролитический ключ в виде слоя бумаги. Испытание модели сенсора показало совпадение результатов теоретического расчета чувствительности с опытными данными.

© С.И. Кричмар, В.М. Безпальченко, 2011