

УДК 541.135

Э.А.Стезянский, И.В.Удод, А.А.Омельчук

**КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) ПРИ ИЗБЫТКЕ ЛИГАНДА**

Методами гидродинамической вольтамперометрии изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) из растворов, содержащих  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  бис(тиосульфато)купрата(I) натрия  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $0.07\text{—}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (соотношение  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$  1:70—1:200) и разное количество перхлората натрия  $\text{NaClO}_4$  ( $C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $\text{pH } 9.6 \pm 0.2$ ). Установлено, что переносу электрона при электрохимическом восстановлении тиосульфатного комплекса меди(I)  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  предшествует реакция диссоциации. Электрохимически активным комплексом является  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ . Величины констант скоростей образования из  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  и распада этого комплекса равны  $357 \pm 14$  и  $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

**ВВЕДЕНИЕ.** Разработка щадящих природу процессов “зеленой химии” привлекает внимание исследователей к использованию тиосульфатных солей как нетоксичного компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии золота. В присутствии лиганда – иона тиосульфата  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  — металлическое золото в рудной породе окисляется кислородом воздуха и переходит в виде соли в раствор [1]. Введение в выщелачивающие растворы солей меди значительно ускоряет процесс растворения золота. Редокс-пара тиосульфатных солей  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  является медиатором переноса электрона от металлического золота к молекуле кислорода. Наиболее вероятно, что эти химические реакции протекают по электрохимическому механизму, поэтому для управления технологическими процессами выщелачивания необходимо знать закономерности электрохимического поведения тиосульфатных комплексов меди(I).

В ранних работах [2—4] исследовано катодное восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) из гальванического электролита меднения. Отмечено, что электролит, приготовленный растворением оксида меди(I) в растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и буферизирующих соединений, стабилен длительное время. Электролит меднения имеет высокую рассеивающую способность и близкий к 100 % выход по току, что позволяет наносить мелкокристаллические покрытия. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплек-

сов меди(I) при соотношении  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$  1:4—1:10 протекает в диффузионном режиме.

Для выщелачивающих растворов в процессе эксплуатации характерно значительное изменение соотношения концентраций катионов металлов и лиганда. Представляется интересным изучить процессы электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в широком ряду соотношений  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ . Цель работы — изучение электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди при избытке ионов тиосульфата.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Рабочие растворы готовили из бис(тиосульфато)купрата(I)  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и перхлората натрия  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Аналитическая концентрация ионов меди  $\text{Cu}^+$  составляла  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , ионов тиосульфата  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $0.07\text{—}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (соотношение  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$  1:70—1:200). Постоянную суммарную концентрацию катионов натрия  $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  поддерживали введением необходимого количества  $\text{NaClO}_4$ . Значение кислотности растворов ( $\text{pH } 9.6 \pm 0.2$ ) создавали добавлением гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ .

Бис(тиосульфато)купрат(I) натрия  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  синтезировали по методике [5] путем взаимодействия растворов сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (соотношение 1:3) с последующей очисткой раствора активным углем и высаливанием образующейся соли этанолом. После высушивания осадка на

воздухе получали кристаллический порошок белого цвета. Для синтеза соли и приготовления электролитов применяли реактивы квалификации ч.д.а. и бидистиллированную воду.

Кинетику восстановления комплексов меди(I) исследовали методом вращающегося дискового электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика. Модуль EM-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным компьютером с помощью программы IPC2000.

Диаметр поликристаллического медного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный с насыщенным раствором NaCl. Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых —  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Диапазон скоростей вращения дискового электрода составлял 500—2500 об·мин<sup>-1</sup>. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Медный рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 0.5 мкм. Перед съемкой поляризационных кривых поверхность электрода обрабатывали в течение 6—8 с в растворе, содержащем смесь фосфорной, азотной, уксусной кислот (190, 56 и 50 г·л<sup>-1</sup> соответственно), и протирали влажной пастой гидроксида кальция с промывкой дистиллированной водой после каждой операции. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

Дифрактограмму синтезированного бис(тиосульфато)купрата(I) натрия  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  регистрировали с помощью дифрактометра ДРОН-3М (ЛОМО, РФ) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.15418 \text{ нм}$ ). ИК-спектр этой соли получали на спектрофотометре Specord M80 в таблетках с KBr. Значения равновесных концентраций комплексных частиц в растворах рассчитывали с помощью программы HySS [6].

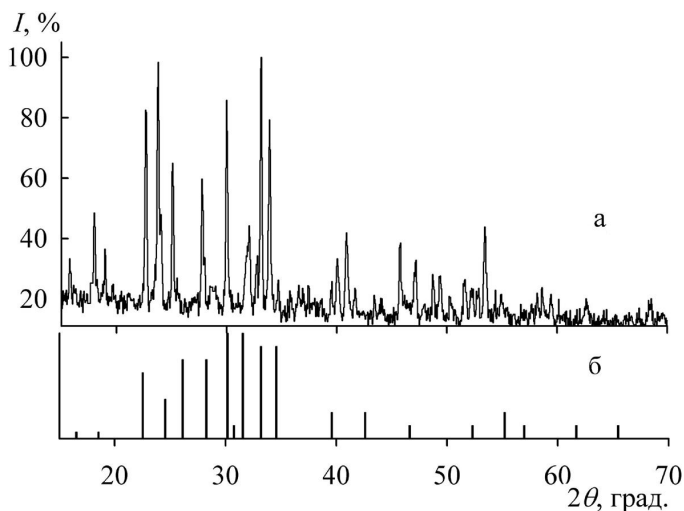


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного тиосульфатного комплекса меди(I) (а) и штрих-рентгенограмма  $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7] (б).

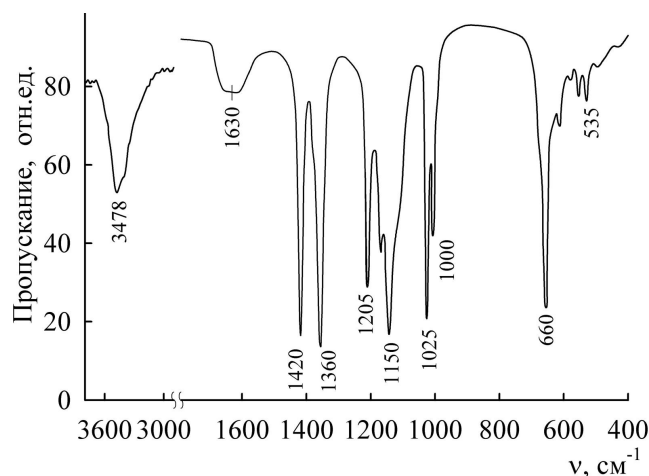


Рис. 2. ИК-спектр поглощения тиосульфатного комплекса меди(I).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Идентификацию синтезированного координационного тиосульфата меди(I) проводили методами рентгеновского фазового анализа и ИК-спектроскопии. Положения и интенсивности рефлексов на дифрактограмме синтезированной соли (рис. 1, а) близки к расположению рефлексов на штрих-рентгенограмме бис(тиосульфато)купрата(I) натрия  $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, б) [7]. Частоты полос поглощения ИК-спектра полученной соли (рис. 2) совпадают или близки к частотам невырожденных ( $\nu_1(A_1) = 1020$ ,  $\nu_3(A_1) = 660$ ) и дважды вырожденных ( $\nu_4(E) = 1150$ — $1190$ ,  $\nu_6(E) =$

538 см<sup>-1</sup>) колебательных частот бис(тиосульфато)купрата(I) натрия Na<sub>3</sub>Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [7, 8]. Полосы валентных ν(OH) (в области 3470—3480 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаний δ(H<sub>2</sub>O) = 1630 см<sup>-1</sup> в спектре подтверждают присутствие кристаллизационной воды [9].

В системе Cu<sup>+</sup>—S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>O присутствуют несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в табл. 1.

В исследуемых растворах преобладают две комплексные формы — Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> и Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup> (табл. 2). При соотношении Cu : S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:70 в растворе доминирует Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>. Примерно равное содержание Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> и Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup> наблюдается в растворе при соотношении Cu : S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:100, при большем содержании тиосульфат-ионов (соотношение Cu : S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:150—1:200) в растворе преобладает Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup>.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди при одной скорости вращения приведены на рис. 3. Зависимости предельных токов восстановления от

Т а б л и ц а 1

Реакции образования и константы устойчивости комплексных частиц в системе Cu<sup>+</sup>—S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>—H<sub>2</sub>O

Частица	Реакция	lgβ	Литература
CuS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu <sup>+</sup> + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ CuS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> (1)	9.70	[10]
Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	Cu <sup>+</sup> + 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup> (2)	12.27	[11]
Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	Cu <sup>+</sup> + 3S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup> (3)	13.71	[11]
NaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ NaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> (4)	0.59	[12]

Т а б л и ц а 2

Доля тиосульфатных комплексов меди в растворах с разным содержанием тиосульфат-ионов, коэффициенты диффузии D, константы скоростей образования k<sub>1</sub> и распада k<sub>2</sub> Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>

Cu : S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Мольная доля комплекса, α			[S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ], ммоль·л <sup>-1</sup>	D·10 <sup>6</sup> , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	∂(i <sub>пр</sub> ω <sup>-0.5</sup> )/∂i <sub>пр</sub>	k <sub>1</sub> *	k <sub>2</sub> ·10 <sup>-5</sup> , с <sup>-1</sup>
	CuS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>					
1:70	0.06	0.56	0.38	24.4	4.0	—	—	—
1:100	0.04	0.48	0.48	36.1	4.0	-0.044	373	2.85
1:150	0.02	0.38	0.60	56.9	4.0	-0.045	353	1.71
1:200	0.01	0.31	0.68	79.4	3.8	-0.046	344	1.20

\* Среднее k<sub>1</sub>=357 ± 14; k<sub>2</sub> = (1.92 ± 0.85)·10<sup>5</sup>.

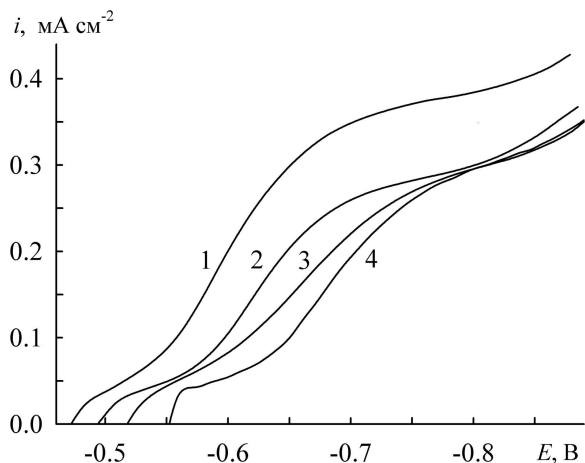


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в растворах с соотношением Cu : S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 — 1:70; 2 — 1:100; 3 — 1:150; 4 — 1:200. Скорость вращения электрода 1500 об·мин<sup>-1</sup>, ν = 5 мВ·с<sup>-1</sup>.

скорости вращения электрода ω<sup>0.5</sup>, полученные в растворах, где в равных количествах присутствует или преобладает комплекс Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup> (соотношение Cu : S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1:100—1:200), линейны и не проходят через начало координат (рис. 4, кривые 2—4). Это свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса.

На рис. 5 предельные токи восстановления представлены в координатах i<sub>пр</sub>ω<sup>-0.5</sup>—i<sub>пр</sub> [13, 14]. Для раствора, содержащего 0.07 моль·л<sup>-1</sup> S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, величины i<sub>пр</sub>ω<sup>-0.5</sup> не изменяются с ростом i<sub>пр</sub> (рис. 5, кривая 1), что соответству-

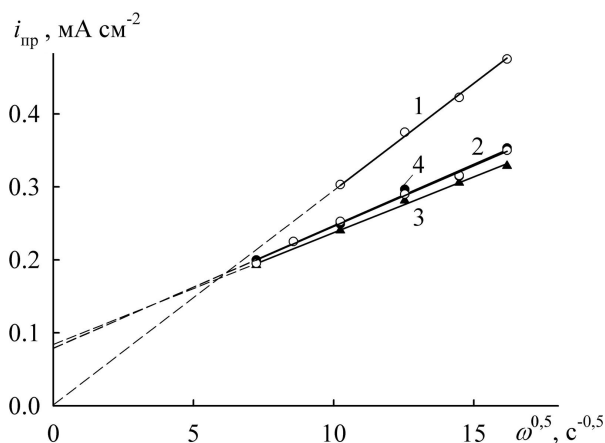


Рис. 4. Зависимости предельных токов от  $\omega^{0.5}$ . Здесь и на рис. 5 обозначение растворов, как на рис. 3.

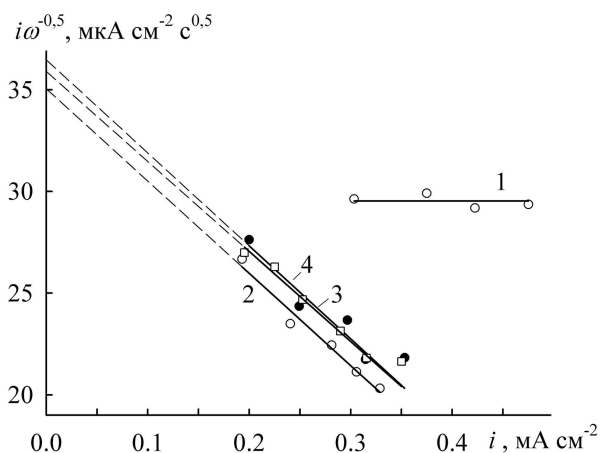
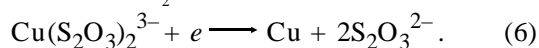
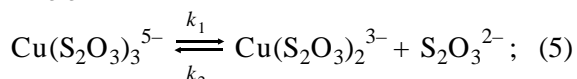


Рис. 5. Зависимости  $i\omega^{0.5}$ — $i$ .

ет диффузионному режиму восстановления. Зависимости  $i_{\text{пр}}\omega^{0.5}$ — $i_{\text{пр}}$ , полученные для растворов с большей концентрацией тиосульфат-ионов (соотношение  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$  1:100—1:200), линейно уменьшаются с ростом  $i_{\text{пр}}$  (рис. 5, кривые 2–4), что свидетельствует о протекании предшествующей переносу электрона химической реакции. На основе состава растворов можно предположить, что предшествующей химической реакцией является реакция диссоциации комплекса  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ :



Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией (реакции (5), (6)), зависимость величин  $i_{\text{пр}}\omega^{0.5}$  от плотности тока  $i_{\text{пр}}$  описывается уравнением [14]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6} K i_{\text{пр}}}{(k_1 + k_2[\text{S}_2\text{O}_3])^{1/2}}, \quad (7)$$

здесь  $i_{\text{пр}}$  — плотность предельного тока;  $i_g$  — гипотетическая плотность предельного тока восстановления всех комплексов меди;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной химической реакции;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\nu$  — кинематическая вязкость раствора ( $\nu = 0.011 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $[\text{S}_2\text{O}_3]$  — равновесная концентрация тиосульфат-ионов;  $K$  — ступенчатая константа устойчивости  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ . Значение  $K_3$  равно  $27.54 (10^{\lg \beta_3} - 10^{\lg \beta_2})$ .

Величины констант скоростей образования  $k_1$  и распада  $k_2$   $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , рассчитанные из экспериментальных значений  $i_{\text{пр}}$  по уравнению (7), приведены в табл. 2.

Таким образом, реакции переноса электрона при электрохимическом восстановлении тиосульфатного комплекса меди(I)  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  предшествует реакция диссоциации. Электрохимически активным комплексом является  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ . Величины констант скоростей образования и распада этого комплекса из  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  равны  $357 \pm 14$  и  $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  соответственно.

**РЕЗЮМЕ.** Методами гідродинамічної вольтамперометрії вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів міді(I) з розчинів, що містять  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$  біс(тіосульфато)купрату(I) натрію  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $0.07$ — $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (співвідношення  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$  1:70—1:200) і різну кількість перхлорату натрію  $\text{NaClO}_4$  ( $C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , рН  $9.6 \pm 0.2$ ). Встановлено, що переносу електрона при електрохімічному відновленні тиосульфатного комплексу міді(I)  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  передує реакція дисоціації. Електрохімічно активним комплексом є  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ . Величини констант швидкостей утворення і розпаду цього комплексу з  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  складають  $357 \pm 14$  і  $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  відповідно.

**SUMMARY.** The electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes from solutions containing  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  sodium bis(thiosulfato)cuprate(I)  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $0.07$ — $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sodium thiosulfate

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (the ratio  $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$  was 1:70—1:200) and different amounts of sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$  ( $C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH  $9.6 \pm 0.2$ ) has been studied by hydrodynamic voltammetry methods. It has been found that electron transfer in the electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complex  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  is preceded by a dissociation reaction. Electrochemically active complex is  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ . The values of the rate constants of formation and dissociation of this complex from  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  are  $357 \pm 14$  and  $(1.92 \pm 0.85) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  respectively.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Senanayake G.* // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. *Емельяненко Г.А., Симулин Г.Г.* // Укр. хим. журн. -1965. -**31**, № 5. -С. 478—480.
3. *Емельяненко Г.А., Портретный В.П., Симулин Г.Г.* // Там же. -1967. -**33**, № 9. -С. 969—972.
4. *Симулин Г.Г., Мальцев Н.А.* // Защита металлов. -1980. -**16**, № 4. -С. 492—496.
5. *Гаркуша Г.А.* // Журн. общ. химии. -1954. -**24**, № 7. -С 1108—1113.
6. *Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al.* // Coord. Chem. Rev. -1999. -**184**. -P. 311—318.
7. *Голуб А.М., Добрянская Л.П., Буцко С.С.* // Координац. химия. -1975. -**1**, № 9. -С. 1237—1242.
8. *Murgulescu I.G., Sahini V.E., Segal M., Damaschin M.* // Rev. Roumain Chem. -1964. -**9**, № 1. -P. 29—32.
9. *Nyquist R.A., Kagev R.O.* Infrared spectra of inorganic compounds. -New York; London: Akadem. Press, 1971.
10. *Black J., Spiccia L., McPhail D.C.* // Hydrometallurgy 2003: 5th Intern. symp. honoring prof. I.M. Ritchie, Vancouver, Canada; 24–27 Aug. 2003. -Warrendale; TMS, 2003 -**1**. -P. 183—194.
11. *Торопова В.Ф., Сиротина И.А., Лисова Т.И.* // Ученые записки Казанск. ун-та. -1955. -**115**, № 3. -С. 43—52.
12. *Gimblett F.G.R., Monk C.B.* // Trans. Farad. Soc. -1955. -**51**, № 6. -P. 793—802.
13. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
14. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.

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

Поступила 22.03.2012