

УДК 541.135

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

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОГО РАСТВОРА

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из водно-диметилформамидных (50:50 % об.) растворов, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ AgClO_4 , $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разное количество перхлората натрия (C_{Na^+} 0.05 — $1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В зависимости от содержания катионов натрия в растворах определены величины коэффициентов диффузии комплексов серебра ($D = (2.4$ — $3.5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), коэффициентов переноса ($\alpha = 0.29$ — 0.49) и токов обмена ($\lg i_0 = -3.44$ ± $4.05 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Установлен первый порядок электрохимической реакции по ионам натрия ($p = \frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg C_{\text{Na}^+}} = 1$),

который свидетельствует о том, что в состав разряжающегося комплекса входит катион натрия. Электрохимически активным комплексом при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является внешнесферный ассоциат (ионная пара) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

Изучение процессов электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра необходимо для разработки эффективных технологий выделения металла из растворов выщелачивания в гидрометаллургии [1], регенерации и утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов [2—4].

Водные растворы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в отличие от бинарных однозарядных электролитов (например, раствора NaNO_3), вследствие ион-дипольного взаимодействия имеют более высокую степень упорядоченности [5]. Методом УФ-спектроскопии установлено, что в растворах тиосульфата натрия образуется внешнесферный ассоциат (ионная пара) NaS_2O_3^- ($\lg \beta = 1.25$) [6]. Отмечено, что ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ сильнее поляризованы ионами натрия, чем ионы SCN^- [7]. Можно предположить, что ион-дипольное взаимодействие в этих растворах влияет и на состав тиосульфатных комплексов серебра, и на условия их электрохимического восстановления.

Одним из немногих путей изменения структуры водных растворов тиосульфата натрия и разрушения ионной пары NaS_2O_3^- является добавление органических растворителей с высокой сольватирующей способностью — диметилформамида (ДМФА), ацетонитрила, диметилсульфоксида. Введение этих растворителей изменяет сольватацию ионов, разрушает внешнесферные ассоциаты и уменьшает структурированность растворов.

Влияние состава смешанных водно-органических растворов на комплексообразование ионов металлов и лигандов изучено в работах [8, 9]. Показано, что с ростом доли органического растворителя в смеси прочность комплексов возрастает. Главной причиной этого эффекта является изменение сольватации как центрального атома металла, так и лиганда и комплекса в целом.

Сольватация ионов натрия Na^+ в смеси растворителей вода—ДМФА также имеет свои особенности. Она изучена в работе [10] методом масс-спектроскопии кластеров вода—ДМФА. Установлено, что ионы натрия Na^+ преимущественно сольватированы молекулами ДМФА, а не воды.

Целью работы является изучение кинетики электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из смешанного раствора вода—ДМФА с разной концентрацией ионов натрия.

Кинетику восстановления комплексов серебра исследовали методом вращающегося дискового серебряного электрода с помощью электрохимического датчика Модуль ЕМ-04. Катодные поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра получали с использованием управляемого персональным компьютером потенциостата ИРС-рго М (НТФ Вольта, РФ). Первичную обработку полученных цифровых данных выполняли с помощью прилагаемого к потенциостату программного обеспечения. Ско-

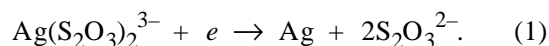
рость развертки потенциала составляла $2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Диаметр серебряного дискового электрода был 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод с насыщенным раствором NaCl ($E = 0.197 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 1 мкм. Поверхность электрода перед каждым измерением протирали влажной пастой из смеси гидроксида кальция и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

Электролиты содержали $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение Ag : $\text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$) и разное количество перхлората натрия NaClO_4 . Аналитическая концентрация ионов Na^+ $0.05\text{—}1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Необходимое значение кислотности ($\text{pH } 9.5 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия. Для приготовления растворов использовали смесь бидистиллированной воды с ДМФА (50:50 % об.). Мольная доля ДМФА $\chi = 0.189$. Предварительно ДМФА очищали вакуумной перегонкой (0.8 кПа , $52 \text{ }^\circ\text{C}$). Квалификация реактивов — ч.д.а.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатного комплекса серебра из раствора, содержащего $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ионов Na^+ , приведены на рис. 1. Предельные токи восстановления достигаются при перенапряжении $0.12\text{—}0.15 \text{ В}$. В растворах с соотношением Ag : $\text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$ ионы серебра связаны в комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, который принимает участие в реакции переноса электрона [11]:



На рис. 2 эти поляризационные кривые представлены в координатах Коутцецкого–Левича $i^{-1} - \omega^{-0.5}$ (анализ результатов вольт-амперометрических измерений таким способом известен как метод Фрумкина–Тедорадзе–Айказяна [12]). Согласно уравнению (2), анализ данных в этих координатах позволяет разделить кинетическую и диффузионную составляющие тока:

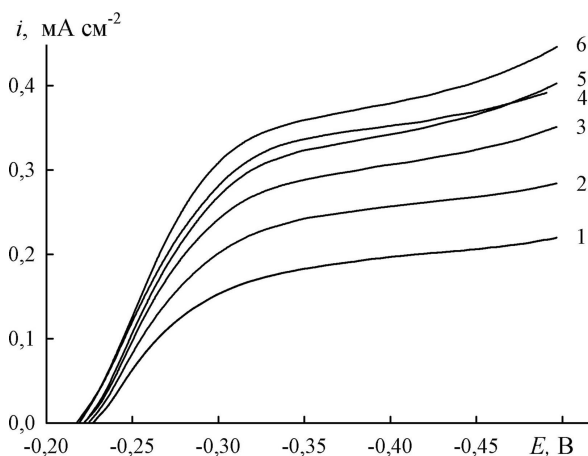


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворе, содержащем $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ и $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $0.95 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$; $v = 2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Скорость вращения, об·мин $^{-1}$: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000; 5 — 2200; 6 — 2500.

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

В этом уравнении nF — заряд, переносимый при электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии; v — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода; C — концентрация реагирующей частицы.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат при $\omega \rightarrow 0$, обратно пропорционален величине кинетического тока i_k (рис. 2). В соответствии с уравнением (2) наклон прямых $i^{-1} = f(\omega^{-0.5})$, полученных при разных величинах перенапряжения η , должен быть одинаковым. У полученных экспериментальных прямых (рис. 2) величины наклонов отличаются и зависят от перенапряжения. Это может быть обусловлено следующими обстоятельствами. В случае окислительно-восстановительной реакции $\text{Ox} + ne = \text{Red}$ зависимость $i^{-1} = f(\omega^{-0.5})$ описывается уравнением [12]:

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{(1-b)i_o} + \left(\frac{1}{D_o^{2/3}C_o} + \frac{b}{D_R^{2/3}C_R} \right) \cdot \frac{1}{(1-b) \cdot 0.62nFv^{-1/6}\omega^{1/2}}, \quad (3)$$

где $b = \exp(nF\eta/RT)$; α — коэффициент переноса, i_o — ток обмена.

При образовании твердой фазы металлического осадка на электроде уравнение (3) прини-

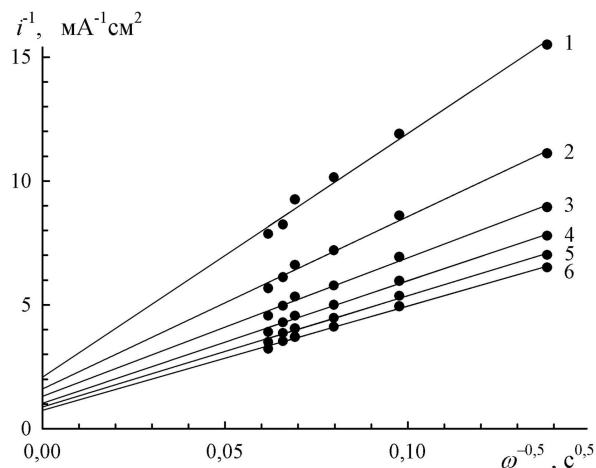


Рис. 2. Зависимости $i^{-1} \omega^{-0.5}$, полученные при разных величинах перенапряжения, В: 1 — 0.025; 2 — 0.035; 3 — 0.045; 4 — 0.055; 5 — 0.065; 6 — 0.075. Состав раствора, как на рис. 1.

мает вид:

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{(1-b)i_0} + \frac{1}{(1-b)} \cdot \frac{1}{0.62nF \nu^{-1/6} D_o^{2/3} C_o \omega^{1/2}} \quad (4)$$

После подстановки b получаем зависимость:

$$\frac{1}{i} = \frac{\exp(\alpha n F \eta / RT)}{(1 - \exp(n F \eta / RT)) i_0} + \frac{1}{1 - \exp(n F \eta / RT)} \cdot \frac{1}{0.62nF \nu^{-1/6} D_o^{2/3} C_o \omega^{1/2}} \quad (5)$$

Из сравнения уравнений (2) и (5) следует, что величина наклона прямой составляет:

$$a = \frac{1}{1 - \exp(n F \eta / RT)} \cdot \frac{1}{0.62nF \nu^{-1/6} D_o^{2/3} C_o} \quad (6)$$

а ток обмена i_0 связан с кинетическим током i_k уравнением:

$$\frac{1}{i_k} = \frac{\exp(\alpha n F / RT)}{1 - \exp(n F \eta / RT)} \cdot \frac{1}{i_0} \quad (7)$$

Величину тока обмена i_0 и значение коэффициента переноса следует определять из зависимости кинетического тока i_k от перенапряжения в координатах:

$$\lg \frac{i_k}{1 - \exp(n F \eta / RT)} = \lg i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{2.3 RT} \quad (8)$$

Анализ уравнений (5)—(8) свидетельствует о необходимости учета протекания обратной элек-

тродной реакции, в данном случае реакции ионизации серебра, при определении кинетических параметров электродного процесса (i_0, α) и коэффициентов диффузии D . При перенапряжениях $\eta \gg nF/RT$ прямые, представленные в координатах Коутецкого–Левича $i^{-1} \omega^{-0.5}$ будут параллельны.

На рис. 3 в полулогарифмических координатах представлены зависимости кинетического тока восстановления комплекса серебра от потенциала, полученные в растворах с разным содержанием ионов натрия. Значения кинетических параметров электродного процесса и коэффициенты диффузии, определенные по уравнению (6) из исправленных величин наклонов, приведены в таблице.

Токи обмена i_0 , коэффициенты переноса α и диффузии D зависят от концентрации ионов натрия, которая изменялась введением в растворы перхлората натрия NaClO_4 (таблица). Величины токов обмена возрастают с увеличением содержания ионов натрия. Аналогичная зависимость коэффициентов диффузии D обусловлена изменением вклада миграционной составляющей. Значения коэффициентов переноса α в растворах, содержащих ионы тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и перхлората ClO_4^- , также возрастают. Значительное уменьшение величины α с 0.47 до 0.29 для растворов, содержащих 0.051 и 0.070 моль·л⁻¹ ионов натрия соответственно, вероятно, вызвано

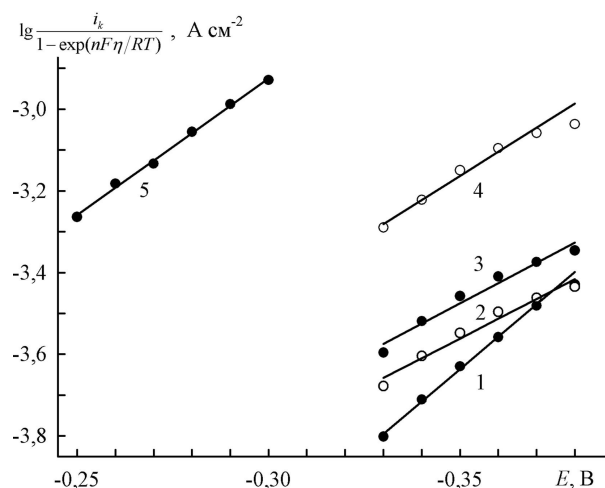


Рис. 3. Зависимость логарифмов кинетического тока прямой реакции восстановления комплексов серебра от потенциала для растворов с разным содержанием ионов натрия. C_{Na} , моль·л⁻¹: 1 — 0.051; 2 — 0.070; 3 — 0.086; 4 — 0.169; 5 — 1.001.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из смешанного раствора вода—диметилформамид

C_{Na^+} , моль·л ⁻¹	$-\lg i_{o_2}$, А·см ²	α	$D \cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹	$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{\text{Na}}}$
0.051	4.05	0.47	2.4	0.93
0.070	3.85	0.29	3.0	0.93
0.086	3.78	0.29	3.4	0.93
0.169	3.55	0.35	3.5	0.93
1.001	3.43	0.39	3.5	—

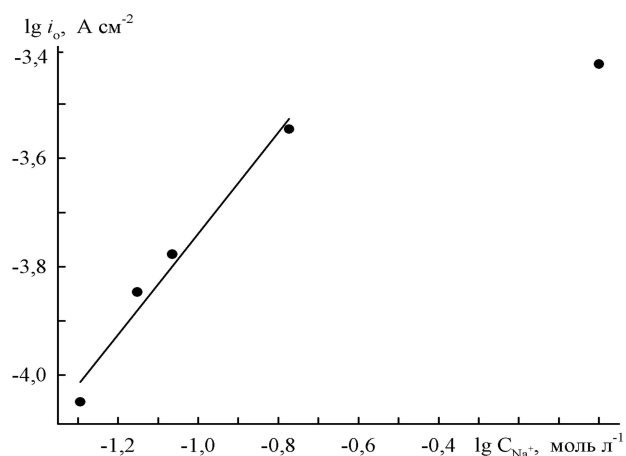


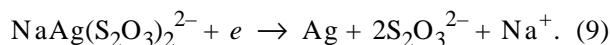
Рис. 4. Зависимость логарифмов плотности тока обмена восстановления комплексов серебра от логарифма концентрации ионов натрия.

введением аниона ClO_4^- в раствор.

Зависимость логарифмов плотности тока обмена $\lg i_o$ от логарифма концентрации ионов натрия $\lg C_{\text{Na}}$ приведена на рис. 4. В диапазоне концентраций ионов натрия 0.051—0.169 моль·л⁻¹ эта зависимость линейна и ее наклон позволяет определить порядок электрохимической реакции

по ионам натрия $p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{\text{Na}}}$ [13]. Величина $p =$

$= 0.93 \approx 1$ (таблица) свидетельствует о первом порядке электрохимической реакции по ионам натрия. Эти данные позволяют сделать вывод, что в состав электрохимически активного тиосульфатного комплекса серебра входит натрий. Таким комплексом является внешнесферный ассоциат (ионная пара) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, восстановление которого протекает по реакции:



При восстановлении $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ в водных растворах отмечалось увеличение значений констант скоростей прямой и обратной электрохимической реакции с ростом концентрации ионов натрия Na^+ [4], но авторы не связали эти данные с прямым участием ионов натрия в электрохимическом процессе. Применение смешанного раствора вода—ДМФА позволяет ослабить взаимодействие между ионами тиосульфата $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и натрия Na^+ вследствие преимущественной сольватации ионов натрия молекулами ДМФА [10] и установить состав электрохимически активного комплекса — ионной пары $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

РЕЗЮМЕ. Методом обортового дискового электрода вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з водно-диметилформамідних (50:50 % об.) розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ AgClO_4 , 25 ммоль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та різну кількість перхлорату натрію (C_{Na^+} 0.05—1.00 моль·л⁻¹). У залежності від вмісту катіонів натрію визначені величини коефіцієнтів дифузії ($D = (2.4—3.5) \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹), значення коефіцієнтів переносу ($\alpha = 0.29—0.49$) та струмів обміну ($\lg i_o = -3.44 \div -4.05$ А·см⁻²). Величина порядку електрохімічної реакції за йонами натрію ($p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{\text{Na}}} = 1$)

свідчить про те, що до складу комплексу, який розриває, входить катіон Na^+ . Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла є зовнішньосферний асоціат (йонна пара) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

SUMMARY. The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from water-dimethylformamide (50 : 50 % vol.) solutions containing 1 mmol·L⁻¹ AgClO_4 , 25 mmol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and different amounts of sodium perchlorate (C_{Na^+} 0.05—1.00 mol·L⁻¹) has been studied by the rotating disk electrode method. Values of diffusion coefficient ($D = (2.4—3.5) \cdot 10^{-6}$ cm²·s⁻¹), transfer coefficient ($\alpha = 0.29—0.49$) and exchange current ($\lg i_o = -3.44 \div -4.05$ A·cm⁻²) has been determined. The electrochemical reduction order for sodium ions has been determined ($p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg C_{\text{Na}}} = 1$). The first reaction order indicates that sodium ions, being part of complexes being discharged, take direct part in the electrode reaction. The electrochemical active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes is an outer-sphere associate (ion pair) $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

1. *Aylmore M.G., Muir D.M.* // Minerals Engineering. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.

2. *Ситтинг М.* Извлечение металлов и неорганичес-

- ких соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Hubin A., Vereecken J. // J. Appl. Electrochem. -1994. -**24**, № 5. -Р. 396—403.
 4. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23–24. -Р. 3429—3441.
 5. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общей химии. -2004. -**74**, № 5. -С. 736—741.
 6. Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A. // J. Solution Chem. -1975. -**4**, № 1. -Р. 31—35.
 7. Kalita G., Dass N.N., Mahiuddin S. // Can. J. Chem. -1998. -**76**, № 12. -Р. 1836—1843.
 8. Турьян Я.И., Чеботарь Н.Г. // Журн. неорганической химии. -1959. -**4**, № 3. -С. 599—605.
 9. Шандыбаева А., Жданов С.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. -1975. -**11**, № 1. -С. 15—22.
 10. Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T. // J. Phys. Chem. B. -2003. -**107**, № 43. -Р. 11827—11829.
 11. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 1–2. -С. 43—47.
 12. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
 13. Феттер К. Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.

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

Поступила 21.07.2009

УДК 542.9 : 546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чоренька

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И pH-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Спектрофотометрическим и pH-потенциометрическим методами изучено комплексообразование палладия (II) с глицином (HG1) в 1 моль·л⁻¹ растворе (Na,H)ClO₄ при 20 °С. Установлено, что палладий (II) образует с глицином при pH 0—4 в зависимости от соотношения основных компонентов комплексы PdGI⁺ и PdGI₂. Определены значения констант их устойчивости. Показана возможность образования в щелочной среде при избытке свободного лиганда в исследуемой системе глицинатных комплексов PdGI₃⁻ и PdGI₄²⁻. Рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора.

Исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [18], поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а палладиевые покрытия ценными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности. Палладий и его комплексные соединения широко используются, в частности, в неорганических и органических синтезах, микроэлектронике, аналитической химии, электрохимии, биологии и медицине [9].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отличающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку комплексоны металлов, как правило, нетоксичны, устойчи-

вы и легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами кислотного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

В качестве объекта исследования выбраны глицинатные комплексы палладия (II), поскольку они представляют не только научный [18], но и практический [10, 11] интерес.

Управлять процессами торможения электродными реакциями, протекающими в системе палладий (II)—глицин—вода, и, следовательно, структурой и функциональными свойствами получае-

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, Н.В. Чоренька, 2009