

УДК 541.135

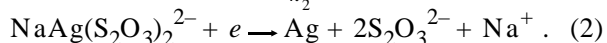
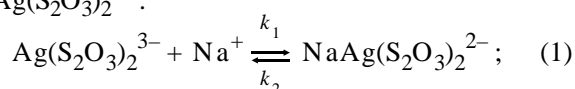
Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

ВНЕШНЕСФЕРНАЯ АССОЦИАЦИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С КАТИОНАМИ НАТРИЯ В КАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Образование внешнесферного ассоциата тиосульфатного комплекса серебра с катионом натрия в карбамидных растворах изучено методом вольтамперометрии (вращающийся дисковый электрод). Растворы содержали $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ карбамида и разное количество перхлората натрия ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Карбамид введен для изменения структуры водного раствора и сольватации ионов. Определены величины константы устойчивости внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ в карбамидном растворе ($K = 25.0 \pm 2.4$) и констант скоростей его образования ($k_1 = 102 \text{ с}^{-1}$) и распада ($k_2 = 0.25 \text{ с}^{-1}$).

ВВЕДЕНИЕ. Расширяющееся применение тиосульфатных солей в качестве нетоксичного комплексообразующего компонента выщелачивающих растворов в гидрометаллургии серебра и золота [1], рациональная утилизация отработанных фотографических фиксажных растворов [2] обуславливают интерес к изучению закономерностей электродных процессов в тиосульфатных растворах.

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1 : 25$, где в объеме раствора доминирует комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, изучено в работах [3, 4]. Установлено, что реакции переноса электрона предшествует химическая реакция, скорость которой, как и скорость электрохимической стадии, зависит от концентрации катионов натрия, введенных в раствор в качестве катионов фонового электролита. Эти экспериментальные зависимости объяснены нами [4] образованием в растворе электрохимически активного внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$:



Образование внешнесферных комплексных соединений — распространенное явление. Большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава окружающей среды формируют внешнесферные ассоциаты с ионами [5, 6]. Энергия образования внешнесферных комплексов значительно меньше, чем внутрисферных, и характеризуется величинами ступенчатых констант устойчивости $K_n = 0.1\text{—}50$. Такие значения K сви-

детельствуют о меньшем энергетическом взаимодействии между ионами при внешнесферной ассоциации и поэтому сольватация ионов и структура раствора оказывают на внешнесферное комплексообразование значительно большее влияние, чем на внутрисферное. Следовательно, оказывая влияние на ион-дипольное взаимодействие путем изменения сольватации ионов и структуры раствора, можно воздействовать на внешнесферное комплексообразование. Изменение сольватации ионов в водном растворе возможно введением органических соединений, например, растворителя с высокой сольватирующей способностью диметилформамида (ДМФА). Внешнесферная ассоциация тиосульфатных комплексов серебра с катионами натрия в присутствии ДМФА изучена в работе [4].

Другим соединением из класса амидов, влияющим на ион-дипольное взаимодействие в водных растворах, является карбамид. Карбамид разрушает структуру воды и изменяет сольватацию ионов [7, 8].

Цель работы — определение константы устойчивости внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ в карбамидных растворах методом вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы 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 $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 1:25$), $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ карбамида 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 ($\text{pH } 9.5 \pm 0.3$) создавали добавлением гидроксида натрия. Элект-

ролиты были приготовлены из реактивов квалификации ч.д.а. и бидистиллированной воды.

Вольт-амперометрические исследования проводили методом вращающегося дискового серебряного электрода с использованием потенциостата IPC-pro M и электрохимического датчика Модуль EM-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли с помощью персонального компьютера, программа 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 серебряного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, с насыщенным раствором NaCl ($E = 0.197 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Внешнесферное комплексообразование тиосульфатных комплексов серебра с катионами натрия в карбамидных растворах и кинетику образования ассоциатов изучали вольт-амперометрическим методом. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра из растворов, содержащих карбамид, приведены на рис. 1. Величину предельного тока $i_{\text{пр}}$ определяли при потенциале минимума зависимости $f(E) = di/dE$. Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от скорости вращения электрода $\omega^{0.5}$ (рис. 2) линейны и не проходят через начало координат. Это свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса. На рис. 3 предельные токи восстановления представ-

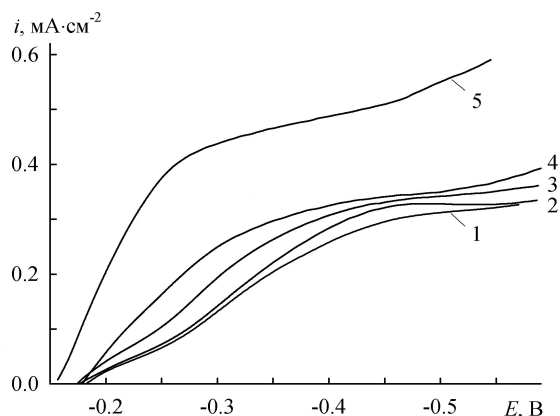


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворах, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ карбамида и разное количество NaClO_4 , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — 0.0507; 2 — 0.0693; 3 — 0.0923; 4 — 0.124; 5 — 1.0007. $v = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорость вращения $1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

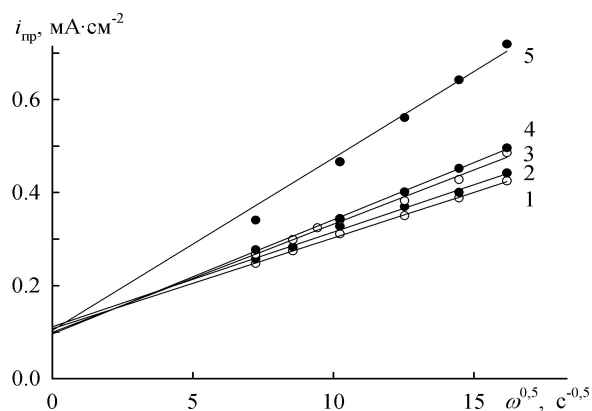


Рис. 2. Зависимости предельных токов $i_{\text{пр}}$ от $\omega^{0.5}$. Обозначение растворов, как на рис. 1.

лены в координатах для предшествующей химической реакции $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - i_{\text{пр}}$ [9, 10]. Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией, протекающей на вращающемся дисковом электроде, зависимость величины $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$ линейна и для реакции (1) описывается уравнением [10]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(Dv)^{1/6} i_{\text{пр}}}{K[\text{Na}] (k_1[\text{Na}] + k_2)^{1/2}}, \quad (3)$$

здесь $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока; i_g — гипотетическая плотность предельного тока восстановления $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной химической реакции, K

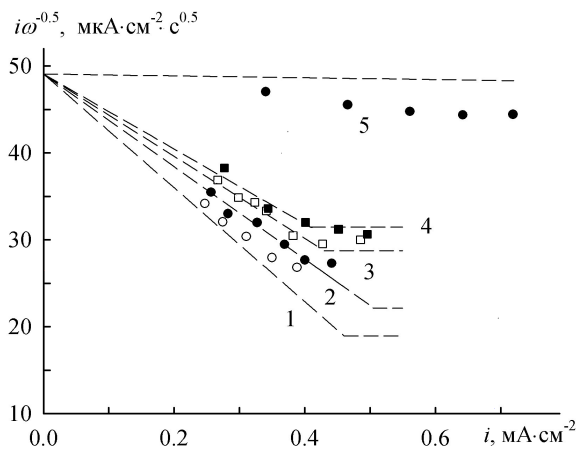


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (пунктир) зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от плотности предельного тока $i_{\text{пр}}$. Обозначение растворов, как на рис. 1.

— константа устойчивости внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$; D — коэффициент диффузии $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; ν — кинематическая вязкость раствора; $[\text{Na}]$ — равновесная концентрация ионов натрия.

Зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}-i_{\text{пр}}$ линейны и при экстраполяции на нулевое значение тока отсекают отрезок, равный $i_g\omega^{-0.5}$, который пропорционален общей концентрации тиосульфатных комплексов серебра. Наклоны этих зависимостей связаны с величинами K , k_1 и k_2 (уравнение (3)) и определяются концентрацией ионов Na^+ . В растворах, содержащих 0.092 и 0.124 моль·л⁻¹ ионов Na^+ , достигаются постоянные величины $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока (рис. 3,

кривые 3, 4). На основании этих значений и величины $i_g\omega^{-0.5}$ по уравнению [4]:

$$K = \frac{1}{(i_g\omega^{-0.5}/i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - 1)[\text{Na}]} \quad (4)$$

определена константа устойчивости внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Значения K , определенные при концентрации ионов натрия 0.092 и 0.124 моль·л⁻¹ (таблица), были усреднены: $K = 25.0 \pm 2.4$. Константы скорости прямой k_1 и обратной k_2 химической реакции образования $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ рассчитаны на основании значений наклонов

$$\frac{\partial(i_{\text{пр}}\omega^{-0.5})}{\partial i_{\text{пр}}} = \frac{0.62(D\nu)^{1/2}}{K[\text{Na}](k_1[\text{Na}] + k_2)^{1/2}}$$

(уравнение (3)) с использованием коэффициентов диффузии и кинематической вязкости 1 моль·л⁻¹ раствора карбамида $\nu = 0.0096 \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ [11]. Значения констант скоростей отличаются и зависят от концентрации катионов натрия (таблица). Для $C_{\text{Na}} 0.092$ и 0.123 моль·л⁻¹ значения k_1 и k_2 близки и после усреднения составляют $k_1=102 \text{ с}^{-1}$ и $k_2=0.25 \text{ с}^{-1}$. Зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}-i_{\text{пр}}$, рассчитанные по уравнениям (3), (4) и полученным значениям K , k_1 , k_2 , приведены на рис. 3 (пунктир). Для концентраций $C_{\text{Na}} 0.069-0.123$ моль·л⁻¹ наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных. Для низкой (0.051 моль·л⁻¹) и высокой (1.001 моль·л⁻¹) концентраций ионов натрия расчетные значения не совпадают с экспериментальными. Вероятно, это связано с разной ионной силой растворов.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из карбамидных растворов с разным содержанием катионов натрия, коэффициенты диффузии D , константа устойчивости K , константы скоростей образования k_1 и распада k_2 внешнесферного ассоциата $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$

C_{Na} моль·л ⁻¹	$[\text{Na}]^+$ моль·л ⁻¹	$D \cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹	$\frac{\partial(i_{\text{пр}}\omega^{-0.5})}{\partial i_{\text{пр}}} \cdot 10^2$	$\frac{i_g\omega^{-0.5}}{i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}}$	K , моль ⁻¹	k_1 с ⁻¹	k_2 с ⁻¹	
0.051	0.025	6.0	-6.06	—	—	—	—	
0.069	0.033	6.1	-5.33	—	—	—	—	
0.092	0.057	6.3	-4.73	1.66	26.67	126	0.29	
0.124	0.072	6.9	-4.31	1.60	23.25	78	0.22	
1.001	0.904	7.6	-0.70	—	—	—	—	
Среднее					25.0 ± 2.4	102	0.25	

Таким образом, образование внешнесферного ассоциата тиосульфатного комплекса серебра с катионом натрия в карбамидных растворах изучено методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Константа устойчивости внешнесферного комплекса $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ равна 25.0 ± 2.4 . Значения констант скоростей его образования k_1 и распада k_2 составляют 102 и 0.25 с⁻¹ соответственно. Приведенные значения K являются оценочными, поскольку были получены в растворах с разной ионной силой из величин предельных токов.

РЕЗЮМЕ. Утворення зовнішньосферного асоціату тіосульфатного комплексу срібла з катіоном натрію в карбамідних розчинах вивчено методом вольтамперометрії (обертаний дисконий електрод). Розчини містили $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ карбаміду та різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Карбамід уведений для зміни структури водного розчину і сольватації іонів. Визначено величини константи стійкості зовнішньосферного асоціату $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ у карбамідному розчині ($K = 25.0 \pm 2.4$) і констант швидкостей його утворення ($k_1 = 102 \text{ с}^{-1}$) і розпаду ($k_2 = 0.25 \text{ с}^{-1}$).

SUMMARY. The formation of outer-sphere associate of silver thiosulfate complex with sodium cation in carbamide solutions has been studied by the voltammetric method (rotating disk electrode). The solutions contained $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ carbamide and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Carbamide was added to change the structure of aqueous solution and to solvate ions. Stability constant values of the outer-sphere associate $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ in a carbamide solution ($K = 25.0 \pm 2.4$) and rate constant values of its formation ($k_1 = 102 \text{ s}^{-1}$) and decomposition ($k_2 = 0.25 \text{ s}^{-1}$) have been determined.

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

Поступила 22.09.2010

УДК 541.138.2

С.В. Бык, В.С. Кублановский

ФАЗОВЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ СЕРЕБРА В ДИЦИАНОАРГЕНТАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

На основании рентгеновских фотоэлектронных спектров поверхностей образцов серебряных покрытий подтверждено образование тонкого слоя оксидной фазы Ag_2O в растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ и в электролите на его основе. На поверхности серебра, при его анодной поляризации в электролите, выявлено присутствие соединения AgCN . Рассмотрена модель процесса окисления, происходящего на поверхности серебра, что позволило подобрать KNO_3 как вещество, способствующее ускорению процесса анодного растворения.

Проблема пассивации анодов в малотоксичных цианоаргентатных электролитах без свободного цианид-иона является одной из основных на пути широкого использования новых электролитов, в том числе и разработанного ранее боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) электролита. Стабилизация электролита на основе дицианоаргентата калия $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ буферными добавками позволяет получать из этого электролита хорошие функциональные покрытия. Решение проблемы пассивации анодов облегчает контроль состава электролита и параметров электролиза [1, 2]. В работах [3—5] нами были рассмотрены кинетика, механизмы растворения серебра в БФК-электролите при различных условиях. Для обоснования и подтверждения полученных ранее результатов необходимо знать фазовый состав поверхностных образований, чтобы можно было легко подобрать дополнительные компоненты электролита, которые бы способствовали растворению серебряного анода.

1. Senanayake G. // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Metallurgia, 1985.
3. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23—24. -P. 3429—3441.
4. Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—38.
5. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. -М.: Мир, 1973.
6. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
7. Вандышев В.И. // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 6. -С. 1089—1092.
8. Королев В.П. // Журн. структур. химии. -2008. -**49**, № 4. -С. 688—695.
9. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисконий электрод. -М.: Наука, 1972.
10. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
11. Справочник азотчика / Под ред. Н.М. Жаворонкова. -М.: Химия. 1986.

© С.В. Бык, В.С. Кублановский, 2011