

УДК 541.135

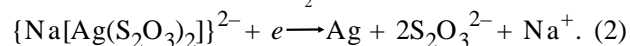
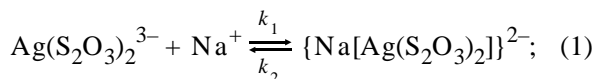
Э.А.Стезерянский, И.А.Гурьянова-Доскоч, А.А.Омельчук

КОНСТАНТА УСТОЙЧИВОСТИ ИОННОЙ ПАРЫ $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$

Методами гидродинамической вольтамперометрии и потенциометрии с Na^+ -селективным электродом изучено катодное восстановление тиосульфатных комплексов серебра в растворах с разной концентрацией катионов натрия. Электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является ионная пара (ИП) $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, образование которой предшествует реакции переноса электрона. Константы скоростей образования и распада ИП, константа ее устойчивости K , равная 18.2 ± 2.2 , определены из зависимостей предельных токов от скорости вращения электрода. Значение $\lg K_0$ 1.96 рассчитано по методу Дэвиса при нулевой ионной силе раствора.

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 фонового электролита [2–4]. Процесс катодного восстановления тиосульфатных комплексов серебра при соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1:25$, где в объеме раствора преобладает комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, изучен нами в растворах, содержащих диметилформамид и карбамид [3, 4]. Введение в водные растворы амидов изменяет структуру водных растворов и сольватацию ионов. Установлено, что электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является ионная пара (ИП) $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, образование которой предшествует реакции переноса электрона:



Цель работы — определение константы устойчивости ионной пары $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ в водном растворе методом гидродинамической 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 $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 1:25$) 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. 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 персональным компьютером с помощью программы IPC-2000. 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 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. Скорость развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра, полученные в растворах с разной концентрацией катионов натрия, приведены на рис. 1. Катодные токи являются диффузионно-миграционными, рост предельных токов восстановления комплексов серебра при увеличении концентрации фонового электролита обусловлен уменьшением вклада миграционной составляющей.

Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от скорости вращения электрода $\omega^{0.5}$ не проходят через начало координат (рис. 2), что свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса. В растворах с малой концентрацией катионов натрия — 50 и 69 ммоль·л⁻¹ (кривые 1, 2) электродная реакция восстановления тиосульфатных комплексов серебра протекает в кинетическом режиме — предельные токи не изменяются с ростом скорости вращения. На рис. 3 предельные токи восстановления представлены в координатах для предшествующей химической реакции $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - i_{\text{пр}}$ [6, 7]. Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией,

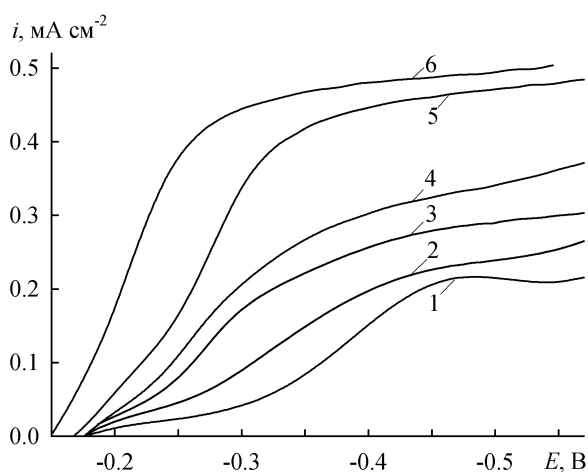


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO_4 , 25 ммоль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разное количество NaClO_4 , ммоль·л⁻¹: 1 — 0.050; 2 — 0.069; 3 — 0.092; 4 — 0.123; 5 — 0.249; 6 — 1.00. Скорость вращения 1000 об·мин⁻¹, $\nu = 5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$.

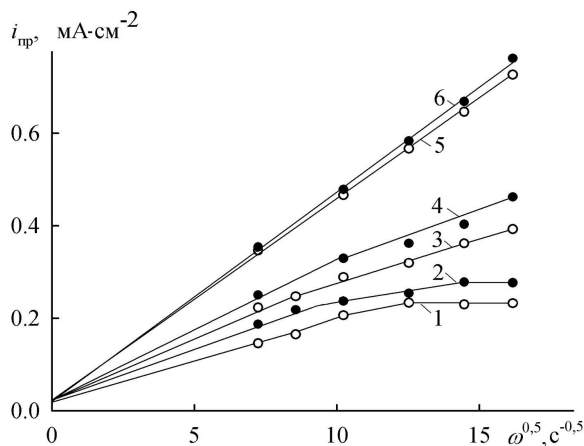


Рис. 2. Зависимости предельных токов $i_{\text{пр}}$ от $\omega^{0.5}$. Здесь и на рис. 3 обозначение растворов, как на рис. 1.

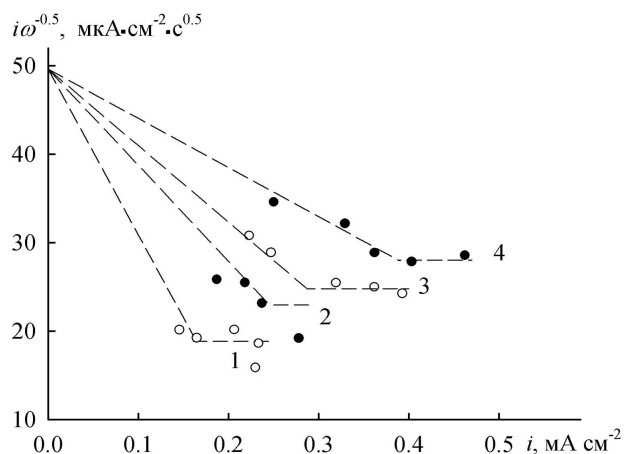


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (пунктир) зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от плотности тока $i_{\text{пр}}$.

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 [7]:

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

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

Зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - i_{\text{пр}}$ линейны (рис. 3) 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 0.05—0.124 моль·л⁻¹ ионов Na^+ , достигаются постоянные величины $i_{\text{п}}\omega^{-0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока (рис. 3, кривые 1, 3, 4). На основании этих значений и величины $i_g\omega^{-0.5}$ по уравнению [4]

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

определены константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ (таблица). В расчетах использовали значения предельных токов $i_{\text{пр}}$ до перехода электродного процесса в кинетический режим (рис. 2).

Константы устойчивости определены в растворах с разной ионной силой. Концентрационная константа устойчивости β_c в общем случае зависит от ионной силы раствора I . Взаимосвязь концентрационной и термодинамической констант устойчивости β_0 описывается полуэмпирическим уравнением Дэвиса [8, 9]:

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0.2I \right). \quad (5)$$

Здесь $A = 1.825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$ моль^{-0.5}·л^{0.5}· $K^{1.5}$ — константа уравнения предельного закона Дебая–Хюккеля; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя. Для водных растворов при 25 °С $A = 0.509$ моль^{-0.5}·л^{0.5} [10]; Δz^2 — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов. Для реакции (1) $\Delta z^2 = 6(-3^2 + 1^2 - (-2)^2)$.

Уравнение (5) можно записать в виде [8]:

$$\lg\beta_c - \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} = \lg\beta_0 - 0.2\Delta z^2 A I. \quad (6)$$

Экспериментальные зависимости константы устойчивости ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, пред-

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из растворов с разным содержанием катионов натрия

C_{Na}	$[\text{Na}^+]$	I	$D \cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹	$\frac{\partial (i_{\text{пр}}\omega^{-0.5})}{\partial i_{\text{пр}}}$	$\frac{i_g\omega^{-0.5}}{i_{\text{п}}\omega^{-0.5}}$	K , моль ⁻¹ ·л	k_1	k_2
ммоль·л ⁻¹							с ⁻¹	
50	27	0.076	4.8	-0.219	2.66	21.9	56.5	0.07
69	43	0.095	4.8	-0.114	2.14	20.4	67.5	0.14
92	55	0.118	6.0	-0.076	1.99	18.4	93.1	0.28
123	80	0.149	6.1	-0.055	1.78	15.9	73.6	0.37
249	168	0.275	7.5	-0.008	—	—	—	—
1001	862	1.027	7.7	-0.004	—	—	—	—
Среднее для $I = 0.09 - 0.15$:						18.2 ± 2.2	78.1	0.26

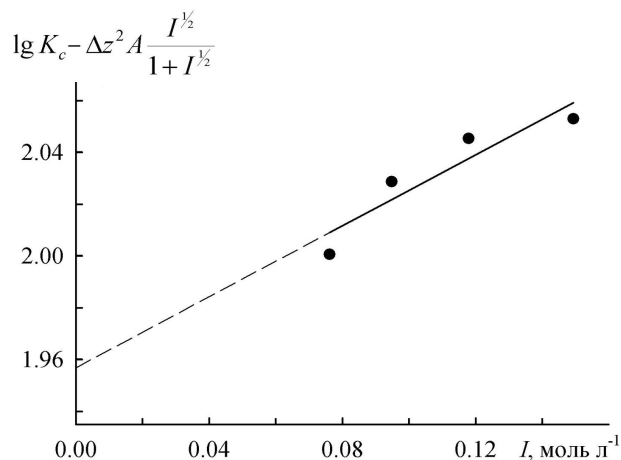


Рис. 4. Зависимость логарифмов концентрационных констант устойчивости внешнесферного ассоциата $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ от ионной силы раствора I .

ставленные в координатах $\lg\beta_c - \Delta z^2 A \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$ — ионная сила I , приведены на рис. 4. Зависимость линейна, значение константы устойчивости при нулевой ионной силе $\lg\beta_0 = 1.96$ определили при экстраполяции прямой на ось ординат ($I=0$).

При ионной силе $I=0.09-0.15$ моль·л⁻¹ усредненное значение константы устойчивости K составляет 18.2 ± 2.2 , константы скоростей образования (k_1) и распада (k_2) ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ равны соответственно 78.1 и 0.26 с⁻¹ (таблица).

Зависимости, рассчитанные по уравнениям (3), (4) с использованием этих усредненных зна-

чений K , k_1 , k_2 (пунктир на рис. 3), удодовлетворительно совпадають с експериментальними даними в інтервалі концентрацій катионів натрія $C_{\text{Na}} = 0.05\text{—}0.123$ моль·л⁻¹.

РЕЗЮМЕ. Катодне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з розчинів, що містять 1 ммоль·л⁻¹ AgClO_4 , 25 ммоль·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 ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00$ моль·л⁻¹) вивчено методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з Na^+ -селективним електродом. Електрохімічно активною часткою при відновленні тіосульфатних комплексів срібла є іонна пара (ІІ) $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, утворення якої передуює реакції переносу електрона. Константи швидкостей утворення і розпаду ІІ, константу її стійкості визначено із залежностей граничних струмів від швидкості обертання електрода. Величина константи стійкості іонної пари $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ в інтервалі значень іонної сили розчину $I = 0.09\text{—}0.15$ моль·л⁻¹ K складає 18.2 ± 2.2 , константи швидкостей її утворення (k_1) і розпаду (k_2) дорівнюють 78.1 і 0.26 с⁻¹ відповідно. Значення $\lg K_0$ 1.96 при $I = 0$ розраховано за методом Девіса.

SUMMARY. The formation of an outer-sphere associate of silver thiosulfate complex $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ with sodium cation Na^+ , ion pair $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. Solutions contained

1 mmol·L⁻¹ AgClO_4 , 25 mmol·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 ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00$ mol·L⁻¹). The value of the logarithm of stability constants at the zero ionic strength of the solution $\lg K_0 = 1.96$, has been determined by the Davis method. The value of the stability constant of the ion pair $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$ at the ionic strength $I = 0.09\text{—}0.15$ mol·L⁻¹, $K = 18.2 \pm 2.2$, the rate constants of its formation and decay $k_1 = 78.1$ and $k_2 = 0.26$ s⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Senanayake G. // Gold Bulletin. -2005. -38, № 4. -P. 170—179.
2. Ситниг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23—24. -P. 3429—3441.
4. Стезярянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 1. -С. 34—39.
5. Стезярянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -77, № 4. -С. 103—106.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. -М.: Высш. шк., 1982.
9. Davies C.W. // J. Chem. Soc. -1938. -P. 2093—2098.
10. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

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

Поступила 03.08.2011

УДК 543.053

В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач

МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДІНУ

З використанням методів математичного моделювання досліджено кінетику та механізм основних електроаналітичних процесів, які протікають під час амперометричного визначення органічних катіонів різних солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та продукту їхньої деструкції — гексаметилендіаміну. Для теоретичного аналізу часової поведінки аналітичного сигналу в залежності від параметрів електрохімічної системи та виявлення основних факторів впливу на аналітичний ефект проведено узагальнення кінетичної моделі електроаналітичних процесів, яка розглядалась в наших попередніх роботах [10, 11], на випадок наявності n -проміжних продуктів. Запропоновано математичну модель динаміки електроаналітичних процесів, яка ґрунтується на системі звичайних диференціальних рівнянь з n -компонентами. На підставі аналітичних та чисельних досліджень математичної моделі

© В.В.Нечипорук, О.В.Болотін, М.О.Куманьова, В.І.Ткач, 2011