

УДК 541.135

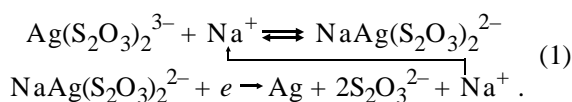
Э.А. Стезярянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА ИЗ КАРБАМИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из растворов, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ (соотношение Ag : S₂O₃²⁻ 1:25), 1 моль·л⁻¹ карбамида и разное количество перхлората натрия (C_{Na⁺} 0,05—1.00 моль·л⁻¹). Карбамид изменяет структуру водного раствора и сольватацию ионов. Установлено, что токи обмена восстановления комплексов серебра (lg*i*₀ = -3.96 — -3.50 А·см⁻²) и значения коэффициентов переноса (0.13—0.50) зависят от концентрации ионов натрия. Определены порядок электрохимической реакции по ионам натрия $p = \partial \lg i_0 / \partial \lg [\text{Na}]$ и среднее координационное число разряжающегося иона *k*. В диапазоне концентраций ионов натрия 0.051—0.124 моль·л⁻¹ значение $p = 0.93 \approx 1$, а величина *k* составляет 0.79—0.86. Электрохимически активным комплексом при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра в присутствии карбамида является внешнесферный ассоциат NaAg(S₂O₃)₂²⁻.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое 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 Ag : S₂O₃²⁻ 1:25, где в объеме раствора доминирует комплекс Ag(S₂O₃)₂³⁻, 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 “индифферентного” фонового электролита. Эти экспериментальные зависимости объяснены нами [4] образованием в растворе электрохимически активного внешнесферного ассоциата NaAg(S₂O₃)₂²⁻.



Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой распространенное явление. Большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава окружающей среды образуют внешнесферные ассоциаты с ионами [5, 6]. Энергия образования внешнесферных комплексов

значительно меньше, чем для внутрисферных, и характеризуется значениями ступенчатых констант устойчивости $K_n = 0.1—50$.

Структура водных растворов тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ имеет более высокую степень упорядоченности вследствие ион-дипольного взаимодействия. Это влияет на условия электрохимического восстановления и состав комплексов серебра. Одним из соединений, изменяющим ион-дипольное взаимодействие в растворе и тем самым влияющим на образование внешнесферных комплексов, является карбамид. Карбамид разрушает структуру воды и изменяет сольватацию ионов [7, 8].

Цель работы — изучение кинетики электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из карбамидных растворов с разным содержанием ионов натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы содержали 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ (соотношение Ag : S₂O₃ 1:25), 1 моль·л⁻¹ карбамида и разное количество перхлората натрия NaClO₄. Аналитическая концентрация ионов Na⁺ составляла 0.05—1.00 моль·л⁻¹. Необходимое значение кислотности растворов (рН 9.5 ± 0.3) создавали добавлением гидроксида натрия. Электролиты были приготовлены 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 электрохимиче-

ского датчика Модуль EM-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным компьютером 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 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. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра из раствора, содержащего карбамид, приведены на рис. 1. Кривые получены при скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ и являются стационарными. Для вращающегося дискового электрода переход от стационарной к нестационарной диффузии наблюдается при значении $(v/m)^{0.5} \geq 0.15$ [9], где v — скорость развертки потенциала ($\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$); m — скорость вращения электрода ($\text{об}\cdot\text{мин}^{-1}$). Для минимальной в наших экспериментах величины $m = 500 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ стационарные условия диффузии сохраняются до значения скорости развертки потенциала $v \approx 11 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$.

Для определения кинетических параметров электрохимического процесса поляризационные кривые обрабатывали следующим образом. Предварительно определяли величину омического сопротивления раствора R между рабочим электродом и капилляром электрода сравнения и учитывали омические потери IR при построении поляризационных кривых ($E = E' - IR$). Величина IR

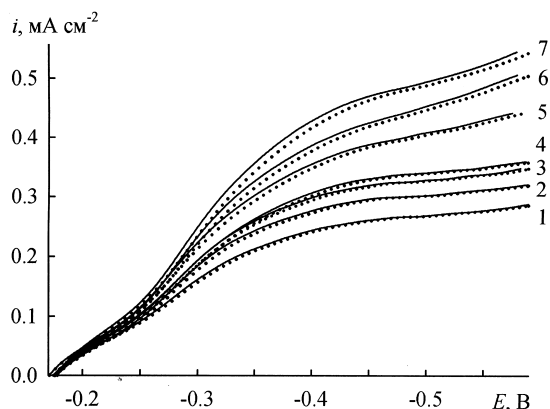


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на серебряном ВДЭ в растворе, содержащем $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ карбамида и $92.3 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$; $v = 5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Скорость вращения, $\text{об}\cdot\text{мин}^{-1}$: 1 — 500; 2 — 700; 3 — 850; 4 — 1000; 5 — 1500; 6 — 2000; 7 — 2500. Поляризационные кривые с учетом и без учета (пунктир) омических потерь.

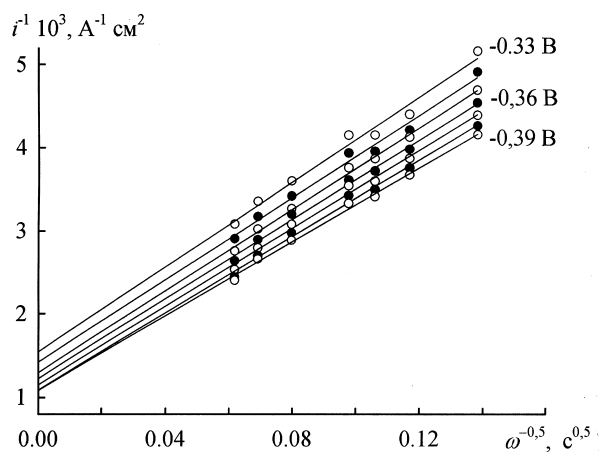


Рис. 2. Зависимости $i^{-1}-\omega^{-0.5}$, полученные при разных потенциалах. Состав раствора, как на рис. 1.

превышала экспериментальные погрешности в растворах с концентрацией ионов натрия $0.05\text{—}0.12 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Исправленные поляризационные кривые с учетом обратной реакции [4] анализировали в координатах Коутецкого–Левича $i^{-1}-\omega^{-0.5}$ при разных потенциалах (рис. 2). Представление данных в этих координатах позволяет разделить кинетическую и диффузионную составляющие тока:

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

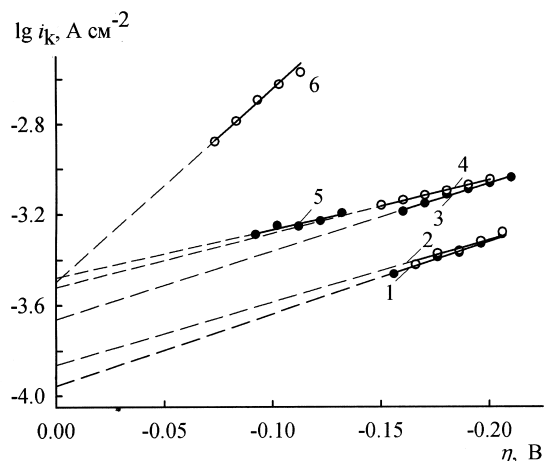


Рис. 3. Зависимости логарифмов кинетических токов $\lg i_k$ от перенапряжения, полученные в растворах, содержащих $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ карбамида и разное количество NaClO_4 : C_{Na^+} , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$: 1 — 0.0507; 2 — 0.0693; 3 — 0.0923; 4 — 0.124; 5 — 0.250; 6 — 1.0007.

здесь D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода [9].

Величины кинетических токов i_k , полученные при экстраполяции зависимостей $i^{-1} \sim \omega^{-0.5}$ на нулевое значение $\omega^{-0.5}$, представляли в тафелевских координатах $\lg i_k - \eta$ для определения токов обмена и коэффициентов переноса α (рис. 3). Величины кинетических параметров электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в карбамидных растворах с разным содержанием ионов натрия приведены в таблице.

Токи обмена восстановления тиосульфатного комплекса серебра зависят от концентрации Na^+ . На рис. 4 приведены зависимости $\lg i_o$ от логари-

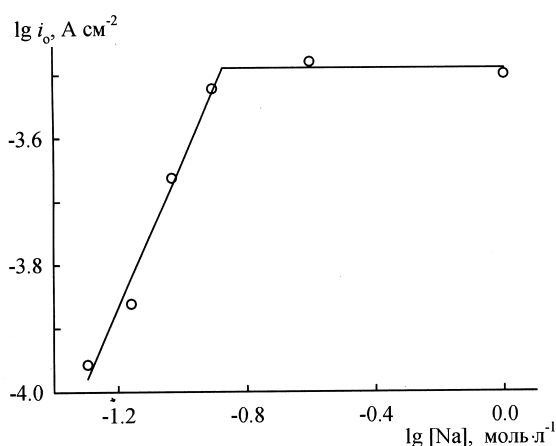


Рис. 4. Зависимость логарифмов токов обмена $\lg i_o$ от логарифма равновесной концентрации ионов натрия.

фа равновесной концентрации ионов натрия $\lg[\text{Na}^+]$. В интервале концентраций $C_{\text{Na}^+} 0.051 - 0.124 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ порядок электрохимической реакции по ионам натрия $p = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg[\text{Na}]}$ [10] равен $0.93 \approx 1$, при

большой концентрации порядок близок к нулю. Это свидетельствует о том, что в состав разряжающейся комплексной частицы входит катион натрия Na^+ . Так же, как при катодном восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода — диметилформамид [4], электрохимически активным комплексом является внешнесферный ассоциат $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

Увеличение концентрации катионов Na^+ сдвигает равновесие химической реакции (1) в сторону образования $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Этот комплекс становится доминирующим в растворе и дальнейший рост концентрации Na^+ не влияет на скорость восстановления комплекса, порядок реакции по ионам натрия становится равным нулю.

Среднее координационное число электрохимически активного комплекса k можно определить по уравнению Геришера [11, 12]:

$$k = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg[\text{Na}]} - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \frac{\partial E}{\partial \lg[\text{Na}]} \quad (3)$$

В диапазоне концентраций ионов натрия $0.051 - 0.124 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ величина k составляет $0.79 - 0.86 \approx 1$ (таблица). При большей концентрации ионов нат-

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих карбамид

C_{Na^+} моль·л ⁻¹	$\lg[\text{Na}^+]$	E , В	$\lg i_o$, А·см ⁻²	α	$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg[\text{Na}]}$	$\frac{\partial E}{\partial \lg[\text{Na}]}$	k
0.051	-1.599	-0.174	-3.96	0.20	0.934	0.011	0.79 ~ 1
0.069	-1.483	-0.172	-3.86	0.19	0.934	0.005	0.86 ~ 1
0.092	-1.246	-0.170	-3.66	0.17	0.934	0.005	0.86 ~ 1
0.124	-1.145	-0.170	-3.52	0.14	0.934	0.005	0.86 ~ 1
0.250	-0.763	-0.168	-3.48	0.13	0.014	0.005	-0.06 0
1.001	-0.044	-0.157	-3.50	0.50	0.014	0.015	-0.12 0

рия $k \approx 0$. Отрицательные значения k (таблица) обусловлены положительным значением $\frac{\partial E}{\partial \lg[\text{Na}]}$.

При добавлении в раствор “индифферентного” электролита NaClO_4 стационарный потенциал смещается в область более положительных значений, что является характерным признаком внешнесферного комплексообразования [6]. Уменьшение величины k до нуля при $C_{\text{Na}^+} > 0.124$ моль·л⁻¹ также объясняется образованием доминирующего в объеме раствора внешнесферного комплекса $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$. Приведенные данные по определению среднего координационного числа электрохимически активного комплекса показывают, что уравнение (3) возможно применять и для определения k внешнесферного комплекса.

Таким образом, при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра в карбамидном растворе электрохимически активной частицей является внешнесферный комплекс $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

РЕЗЮМЕ. Методом обортового дискового электрода вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних 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 $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} 1:2.5$), 1 моль·л⁻¹ карбаміду та різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00$ моль·л⁻¹). Карбамід змінює структуру водного розчину і сольватацію йонів. Встановлено, що струми обміну відновлення комплексів срібла ($\lg i_0 = -3.96\text{—}3.50$ А·см⁻²) і значення коефіцієнтів переносу (0.13—0.50) залежать від концентрації йонів натрію. Визначено порядок електрохімічної реакції за йонами натрію $p = \partial \lg i_0 / \partial \lg [\text{Na}]$ і середнє координаційне число йона, що розряджається, k . У діапазоні концентрацій йонів натрію 0.051—0.124 моль·л⁻¹ значення $p = 0.93 \approx 1$, а величина k складає 0.79—0.86. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла в присутності карбаміду є зовнішньосферний асоціат $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

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

SUMMARY. The electroreduction of silver thiosulfate complexes from solutions containing 1 mmol·L⁻¹ carbamide and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} = 1.00$ mol·L⁻¹) has been studied by the rotating disk electrode method. Carbamide changes the structure of aqueous solution and ion solvation. It has been found that the exchange currents of the reduction of silver complexes ($\lg i_0 = -3.96$ to -3.50 A·cm⁻²) and the values of transfer coefficients α (0.13—0.50) depend on sodium ion concentration. The electrochemical reaction order for sodium ions $p = \partial \lg i_0 / \partial \lg [\text{Na}]$ and the mean coordination number of ion being discharged, k , have been determined. In the sodium ion concentration range 0.051—0.124 mol·L⁻¹, $p = 0.93 \approx 1$, and k is 0.79—0.86. Electrochemically active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes in the presence of carbamide is the outersphere associate $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$.

1. *Aylmore M.G., Muir D.M.* // Minerals Engineering. -2001. -**14**, № 2. -P. 135—174.
2. *Ситтин 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. *Стезержанский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 9. -С. 46—50.
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. структурн. химии. -2008. -**49**, № 4. -С. 688—695.
9. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
10. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
11. *Gerischer H.* // Z. Phys. Chem. -1953. -**202**. -S. 292—301.
12. *Кравцов В.И.* Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.

Поступила 22.09.2010