

УДК 541.135

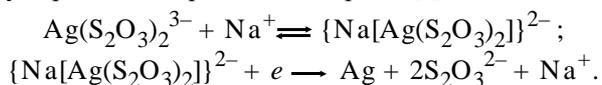
Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук

УСКОРЕНИЕ КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

Методами гидродинамической вольтамперометрии и потенциометрии с Na^+ -селективным электродом изучено влияние добавок перхлоратов щелочно-земельных металлов на электрохимическое восстановление тиосульфатного комплекса серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Добавление катионов щелочно-земельных металлов в раствор, содержащий $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$ и $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, вследствие ион-ионного взаимодействия анионного комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ с катионами, приводит к образованию более устойчивых ионных пар $\{\text{Me}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^-$. Токи обмена и коэффициенты переноса реакции восстановления этих электрохимически активных ионных пар увеличиваются в ряду $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к изучению закономерностей электродных процессов в тиосульфатных растворах обусловлен расширяющимся 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. Электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра является внешнесферный ассоциат (ионная пара — ИП) $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$, образование которого предшествует реакции переноса электрона [2]:



Образование внешнесферных комплексных соединений представляет собой распространенное явление. Большинство внутрисферных комплексов в зависимости от состава раствора образуют внешнесферные ассоциаты с ионами [3, 4]. Ион-ионное взаимодействие в растворах тиосульфатных комплексов серебра влияет на условия образования и электрохимическое восстановление ИП $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Для изменения ион-ионного взаимодействия анионной комплексной частицы $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ с катионами натрия Na^+ в раствор следует ввести другие катио-

ны, например, катионы щелочно-земельных металлов (ЩЗМ). Катионы ЩЗМ часто присутствуют в значительных концентрациях в растворах переработки минерального сырья.

Цель работы — изучение влияния щелочно-земельных катионов на электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра.

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 перхлоратов натрия, магния, кальция и стронция. (Тиосульфат бария — малорастворимая соль.) Две серии растворов отличались концентрацией катионов ЩЗМ. В I серии концентрация катионов ЩЗМ равнялась концентрации катиона натрия Na^+ ($0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$), во II серии растворов концентрация катионов ЩЗМ ($0.0167 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) создавала такую же ионную силу, как в растворе с $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}^+$. Необходимое значение кислотности растворов ($\text{pH } 9.5 \pm 0.3$) создавали добавлением гидроксида натрия. Электролиты 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 на персональном компьютере с помощью программы IPC2000. Равновесную концентрацию ионов натрия Na^+ измеряли иономером И-160 МИ и натрий-селек-

© Э.А. Стезерянский, И.А. Гурьянова-Доскоч, А.А. Омельчук, 2011

тивным электродом ЭЛИС-112Na (Измерительная техника ИТ, РФ). Перед измерениями ион-селективный электрод выдерживали в 0.01 моль·л⁻¹ растворе NaCl в течение 1 сут.

Диаметр дискового серебряного поликристаллического электрода равнялся 3 мм. Электрод сравнения — хлоридсеребряный, с насыщенным раствором NaCl, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Поляризационные кривые снимали в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре 25 ± 0.5 °С в атмосфере аргона. Скорость развертки потенциала — 5 мВ·с⁻¹.

Особенности приготовления растворов, подготовки электродов и обработки поляризационных кривых приведены в работе [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих катионы натрия и ЩЗМ, приведены на рис. 1. Для определения кинетических параметров электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в каждом растворе были получены поляризационные кривые при нескольких скоростях вращения в интервале 500—2500 об·мин⁻¹. Разделение кинетической i_k и диффузионной i_d составляющих тока проводили, представляя зна-

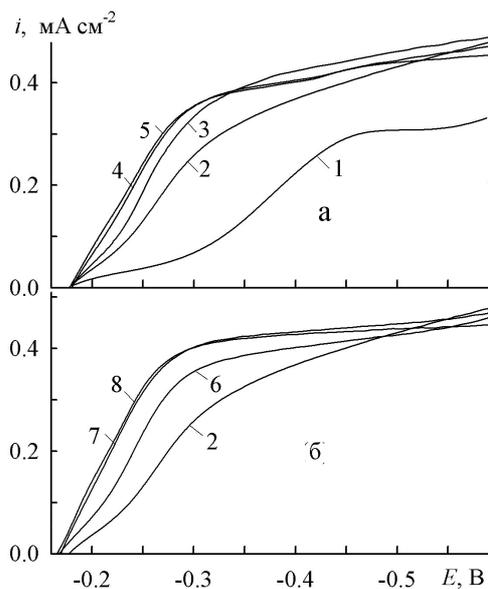


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих 0.0167 (а) и 0.05 моль·л⁻¹ (б) ионов Mg²⁺ (3, 5), Ca²⁺ (4, 7), Sr²⁺ (5, 8). Концентрация NaClO₄, моль·л⁻¹: 1, 3–8 — 0.05; 2 — 0.10. Скорость вращения электрода 1000 об·мин⁻¹; $\nu = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

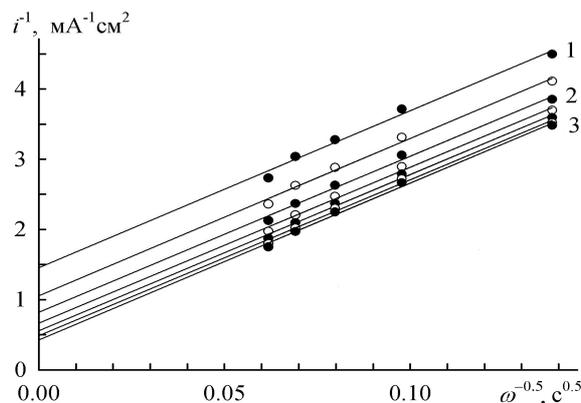


Рис. 2. Зависимости $i^{-1}—\omega^{-0.5}$, полученные при разных потенциалах в растворе 3 (состав тот же, что и на рис. 1). Потенциал, В: 1 — -0.259; 2 — -0.281; 3 — -0.325.

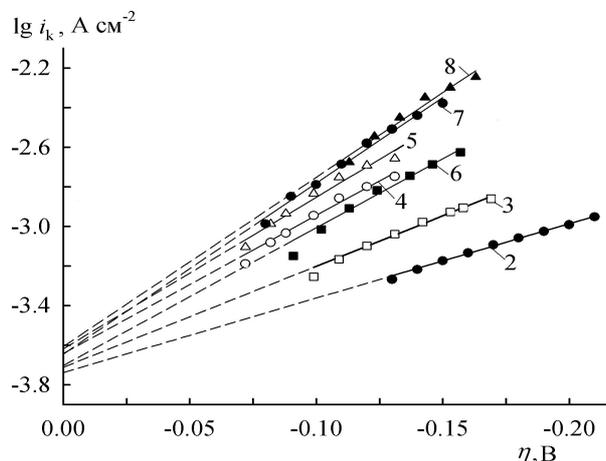


Рис. 3. Зависимости логарифмов кинетических токов от перенапряжения. Обозначение растворов, как на рис. 1.

чения токов при разных потенциалах в координатах $i^{-1}—\omega^{-0.5}$ (рис. 2) согласно уравнению [5]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.6n F G^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}}$$

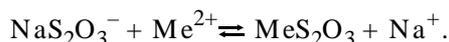
Величины i_k определяли при экстраполяции линейных зависимостей $i^{-1}—\omega^{-0.5}$ на ось ординат, наклон прямой использовали для расчета коэффициента диффузии D . Величины кинетических токов i_k представляли в тафелевских координатах $\lg i_k—\eta$ для определения токов обмена и коэффициентов переноса α (рис. 3).

Кинетические параметры реакции электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в присутствии катионов ЩЗМ приведены в таблице.

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ AgClO₄, 25 ммоль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество перхлоратов натрия и ЩЗМ

Раствор	Me ²⁺	C _{Na⁺}	C _{Me²⁺}	I, ммоль·л ⁻¹	-E, В	[Na], ммоль·л ⁻¹	-lg i ₀ ² , А·см ²	α	D·10 ⁻⁶ , см ² ·с ⁻¹
		ммоль·л ⁻¹							
1	—	50.6	0	0.076	0.178	29.8	4.00	0.18	8.6 ± 0.1
2	—	100.6	0	0.126	0.177	77.6	3.74	0.22	9.9 ± 0.1
3	Mg ²⁺	50.6	16.7	0.126	0.177	37.6	3.71	0.30	8.8 ± 0.2
4	Ca ²⁺	50.6	16.7	0.126	0.176	39.1	3.64	0.41	6.9 ± 0.1
5	Sr ²⁺	50.6	16.7	0.126	0.176	40.0	3.62	0.45	6.5 ± 0.1
6	Mg ²⁺	50.6	50.0	0.226	0.168	40.4	3.70	0.41	6.8 ± 0.1
7	Ca ²⁺	50.6	50.0	0.226	0.168	44.1	3.64	0.51	6.7 ± 0.1
8	Sr ²⁺	50.6	50.0	0.226	0.167	44.3	3.61	0.51	6.5 ± 0.1

Добавление в раствор тиосульфатных комплексов серебра перхлоратов ЩЗМ смещает стационарный потенциал в сторону более положительных значений (таблица), при этом сдвиг возрастает с увеличением концентрации катионов ЩЗМ. Такое поведение потенциала характерно для внешнесферного комплексообразования [3]. Равновесная концентрация катионов Na⁺ возрастает при добавлении катионов ЩЗМ в ряду Mg²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺. Это связано с протеканием реакции конкурирующего комплексообразования в результате увеличения устойчивости ионных пар MeS₂O₃ (lgβ пар ионов тиосульфата с катионами Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ соответственно равен 0.69, 1.79, 1.91 и 2.04 [6]):



Добавление в раствор перхлоратов ЩЗМ приводит к увеличению токов обмена, коэффициентов переноса и уменьшению коэффициентов диффузии D в той же последовательности катионов (таблица). Зависимости предельных токов, представленные в координатах i_{пр}ω^{-0.5}—i_{пр} в соответствии с уравнением [5]

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/v)^{1/6}}{K(k_1 + k_2)^{1/2}} \cdot i_{\text{пр}}$$

линейно уменьшаются с ростом плотности предельного тока i_{пр} до достижения постоянного значения (рис. 4.). Эти данные указывают на протекание предшествующей химической реакции образования ИП катионов ЩЗМ с комплексным анионом Ag(S₂O₃)₂³⁻. Значения константы устойчивости ИП можно определить по уравнению [2]

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

Уменьшение отношения значения i_гω^{-0.5}, отсекаемого на оси ординат, к величине постоянного значения i_{пр}ω^{-0.5} (рис. 4.), свидетельствует о росте K ИП {Me[Ag(S₂O₃)₂]}⁻ в последовательности Mg²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺.

ВЫВОДЫ. Устойчивость и токи обмена восстановления ИП {Me[Ag(S₂O₃)₂]}⁻ возрастают в ря-

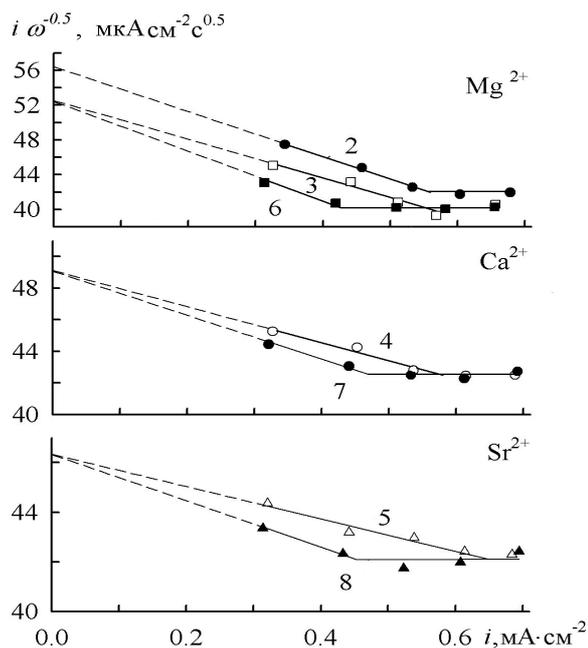
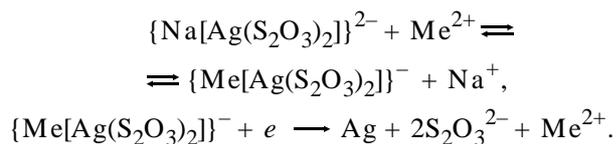


Рис. 4. Зависимости iω^{-0.5}—i для различных Me⁺. Обозначение растворов, как на рис. 1.

ду $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра с добавками перхлоратов ЩЗМ протекает с предшествующей химической реакцией:



Радиус гидратированных катионов ЩЗМ из-за уменьшения гидратации снижается в ряду $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$. При образовании ИП катионами ЩЗМ с анионом $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ в этой же последовательности происходит большее сближение катиона и аниона. Уменьшение расстояния между центрами гидратированных катионов ЩЗМ и аниона $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ в ИП приводит к ускорению переноса электрона на центральный атом серебра анионного комплекса $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$.

РЕЗЮМЕ. Методами гідродинамічної вольтамперометрії та потенціометрії з Na^+ -селективним електродом вивчено вплив добавок перхлоратів лужно-земельних металів на електрохімічне відновлення тиосульфатного комплексу срібла $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$. Додавання катіонів лужно-земельних металів у розчин, що містить $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} AgClO_4$ і $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2S_2O_3$ внаслідок іон-іонної взаємодії аніонного комплексу $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ з катіонами приводить до утворення більш стійких іонних пар

$\{Me[Ag(S_2O_3)_2]\}^-$. Струми обміну і коефіцієнти переносу реакції відновлення електрохімічно активних іонних пар збільшуються в наступній послідовності: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$.

SUMMARY. The influence of additions of alkali-earth (AE) perchlorates on the electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. The addition of AE cations to a solution containing $1 \text{ mM } AgClO_4$ and $25 \text{ mM } Na_2S_2O_3$ leads to the formation of more stable ion pairs $\{Me[Ag(S_2O_3)_2]\}^-$ due to ion-ion interaction of the anionic complex $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ with cations. The exchange currents and transfer coefficients of the reduction of these electrochemically active ion pairs increases in the order $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. Eng. -2001. -**14**, № 2. -P. 135—174.
2. Стезьянський Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.
3. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
4. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. -2006. -**106**, № 11. -P. 4585—4621.
5. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
6. Sillen L.G., Martell E.A. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. -London: Chem. Soc., Special Publ. № 17, 1964.

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

Поступила 18.05.2011

УДК 541.13.001.2

В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНОДНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ВИДЕ ДВОЙНОГО ПИКА В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ—ДИТИЗОН НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Предложен механизм возникновения анодного аналитического сигнала в виде двойного пика в инверсионной вольтамперометрии системы свинец—дитизон на ртутно-пленочном электроде. Путем моделирования кинетики электродного процесса, осложненного адсорбцией лиганда, выведена аппроксимационная формула, позволяющая численно идентифицировать аналитический сигнал, а также оценить кинетические параметры электродного процесса и адсорбции. Полученная формула подтверждена экспериментально.

ВВЕДЕНИЕ. В инверсионной вольтамперометрии (ИВА) комплексных соединений металлов

аналитические сигналы часто представлены в виде двойных пиков, что обусловливается влиянием

© В.В. Шелепенко, И.В. Смирнова, 2011