

УДК 541.135

Э.А.Стезянский, И.В.Удод, А.А.Омельчук

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I)**

Методом гидродинамической вольтамперометрии изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) из растворов, содержащих $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ бис(тиосульфато)купрата(I) натрия $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $0.01\text{--}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (соотношение $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:10\text{--}1:200$) и разное количество перхлората натрия NaClO_4 ($C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{pH } 9.6 \pm 0.2$). Установлено, что электрохимически активной частицей является линейный комплекс $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Восстановление комплексов меди(I) в интервале соотношений $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:20\text{--}1:70$, где в объеме раствора доминирует комплекс $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, происходит в диффузионном режиме. В растворах с соотношением $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:100\text{--}1:200$ реакции переноса электрона предшествует диссоциация комплекса $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Электродный процесс в растворе с соотношением $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:10$ осложнен предшествующей химической реакцией присоединения аниона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ к комплексу CuS_2O_3^- .

ВВЕДЕНИЕ. Присутствие солей меди в нетоксичных тиосульфатных растворах гидрометаллургического выщелачивания золота значительно ускоряет процесс растворения этого металла в рудной породе. Редокс-пара тиосульфатных солей $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ является медиатором переноса электрона от металлического золота к молекуле кислорода [1]. Некоторые из этих окислительно-восстановительных химических реакций протекают по электрохимическому механизму и для управления процессами выщелачивания необходимо знать закономерности электрохимического поведения тиосульфатных комплексов меди(I).

Процессы катодного восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в концентрированных гальванических растворах рассмотрены в работах [2–4]. Показано, что тиосульфатный электролит для гальванического меднения стабилен, обладает высокой рассеивающей способностью и позволяет наносить мелкокристаллические покрытия. Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) при соотношении $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:4\text{--}1:10$ протекает в диффузионном режиме.

При эксплуатации выщелачивающих растворов характерно значительное изменение соотношения концентраций катионов металлов и лиганда. Представляется интересным изучить

процессы электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) в широком интервале соотношений $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$. Цель работы — изучение электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) при соотношении $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:10\text{--}1:200$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Рабочие растворы готовили из бис(тиосульфато)купрата(I) $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и перхлората натрия $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналитическая концентрация ионов меди $\text{Cu}(\text{I})$ составляла $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $0.01\text{--}0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (соотношение $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:10\text{--}1:200$). Постоянную суммарную концентрацию катионов натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ поддерживали введением необходимого количества NaClO_4 . Значение кислотности растворов ($\text{pH } 9.6 \pm 0.2$) создавали добавлением гидроксида натрия NaOH . Для приготовления электролитов применяли реактивы квалификации ч.д.а. и бидистиллированную воду. Бис(тиосульфато)купрат(I) натрия синтезировали по методике [5].

Исследование кинетики восстановления комплексов меди(I) проводили методом вращающегося дискового электрода с использованием потенциостата ИРС-рго М и электрохимического датчика Модуль ЕМ-04 (НТФ Вольта, РФ). Управление потенциостатом и первичную обработку данных осуществляли персональным ком-

пьютером с помощью программы IPC2000.

Диаметр поликристаллического медного дискового электрода составлял 3 мм. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлорид-серебряный с насыщенным раствором NaCl. Все потенциалы приведены в шкале этого электрода. Скорость развертки потенциала при получении поляризационных кривых — 5 мВ·с⁻¹. Диапазон скоростей вращения дискового электрода составлял 500–2500 об·мин⁻¹. Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре 25 ± 0.5 °С.

Медный рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 0.5 мкм. Перед измерениями поверхность электрода химически полировали в смеси фосфорной, азотной, уксусной кислот (190, 56, 50 г·л⁻¹ соответственно) и протирали влажной пастой гидроксида кальция с промывкой дистиллированной водой после каждой операции. Кислород из растворов удаляли продувкой аргона в течение 20 мин.

Значения равновесных концентраций комплексных частиц в растворах рассчитывали с помощью программы HySS [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В системе Cu⁺—S₂O₃²⁻—H₂O присутствует несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в табл. 1.

Распределение комплексных частиц от логарифма равновесной концентрации анионов тиосульфата, рассчитанное на основании приведенных констант устойчивости, представлено на рис. 1. В исследуемых растворах присутствуют все комплексные формы: при соотношении Cu : S₂O₃ 1:10 наблюдается примерно рав-

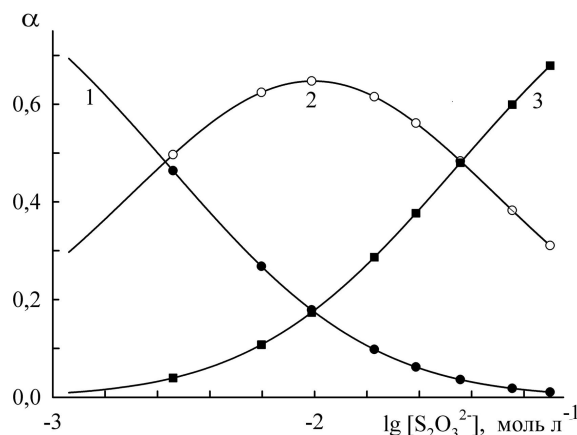


Рис. 1. Распределение комплексов в системе Cu⁺—S₂O₃²⁻—H₂O: 1 — CuS₂O₃⁻; 2 — Cu(S₂O₃)₂³⁻; 3 — Cu(S₂O₃)₃⁵⁻. Точки — рабочие растворы.

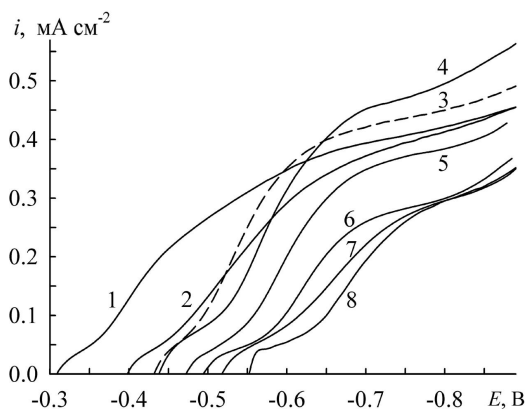


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди (I) в растворах, содержащих 1 ммоль·л⁻¹ Cu⁺ и 0.01–0.2 моль·л⁻¹ тиосульфат-ионов S₂O₃²⁻. Соотношение Cu : S₂O₃: 1 — 1:10; 2 — 1:20; 3 — 1:30; 4 — 1:50; 5 — 1:70; 6 — 1:100; 7 — 1:150; 8 — 1:200. Скорость вращения электрода 1500 об·мин⁻¹, ν = 5 мВ·с⁻¹.

Т а б л и ц а 1

Реакции образования и константы устойчивости комплексных частиц в системе Cu⁺—S₂O₃²⁻—H₂O

Частица	Реакция	lgβ	Литература
CuS ₂ O ₃ ⁻	Cu ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻ ↔ CuS ₂ O ₃ ⁻ (1)	9.70	[7]
Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	Cu ⁺ + 2S ₂ O ₃ ²⁻ ↔ Cu(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ (2)	12.27	[8]
Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	Cu ⁺ + 3S ₂ O ₃ ²⁻ ↔ Cu(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻ (3)	13.71	[8]
NaS ₂ O ₃ ⁻	Na ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻ ↔ NaS ₂ O ₃ ⁻ (4)	0.59	[9]

ное содержание CuS₂O₃⁻ и Cu(S₂O₃)₂³⁻.

Комплекс Cu(S₂O₃)₂³⁻ доминирует в растворе при соотношении Cu : S₂O₃ 1:20—1:70, при большем содержании тиосульфат-ионов (соотношение Cu : S₂O₃ 1:150—1:200) в растворе преобладает комплекс Cu(S₂O₃)₃⁵⁻.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов меди (I) с разным соотношением Cu : S₂O₃ и одной скорости вращения приведены на рис. 2. Для определения кинетических параметров электрохимического восстано-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди (I), их коэффициенты диффузии D в растворах, содержащих $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Cu}^+$, $10\text{--}200 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}^+$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль·л ⁻¹	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, ммоль·л ⁻¹	$D\cdot 10^6$, см ² ·с ⁻¹	$-\lg i_{o_2}$ А·см ²	α	$-E$, В	$\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$	$-\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$	k
0.01	2.88	3.8	3.54	0.17	0.318	-1.637	0.200	1.19
0.02	6.27	3.9	3.95	0.35	0.398	-0.650	0.183	1.36
0.03	9.74	4.9	4.05	0.40	0.432	-0.210	0.159	1.41
0.05	16.92	4.8	4.10	0.35	0.442	0.037	0.145	1.64
0.07	24.38	4.0	4.08	0.36	0.468	0.135	0.164	1.93
0.10	36.05	4.0	4.04	0.28	0.498	0.101	0.164	2.12
0.15	56.86	4.0	4.05	0.24	0.522	-0.008	0.164	2.11
0.20	79.37	3.8	4.05	0.28	0.556	-0.019	0.164	1.97

вления тиосульфатных комплексов меди(I) в каждом растворе получали поляризационные кривые при нескольких скоростях вращения в интервале $500\text{--}2500 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Для разделения кинетической и диффузионной составляющей тока поляризационные кривые анализировали в координатах Коутецкого–Левича $i^{-1}\text{--}\omega^{-0.5}$ при разных потенциалах (рис. 3):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}} \quad (5)$$

В этом уравнении D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость; ω — скорость вращения электрода [10]. Значения кинетических токов i_k , полученные при экстраполяции зависимостей $i^{-1}\text{--}\omega^{-0.5}$ на нулевое значение $\omega^{-0.5}$, представляли в тафельских координатах $\lg i_k\text{--}\eta$ для определения токов обмена и коэффициентов переноса α .

Величины кинетических параметров электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) приведены в табл. 2.

Коэффициенты диффузии D находили из величины наклона зависимостей $i^{-1}\text{--}\omega^{-0.5}$ (рис. 3) по уравнению (5). Приведенные в табл. 2 значения D являются эффективными и определяются содержанием и величиной коэффициента диффузии каждой комплексной формы. По-видимому, коэффициенты диффузии тиосульфатных комплексов меди(I) значительно различаются.

Для установления состава электрохимически активного комплекса по уравнению Герише-

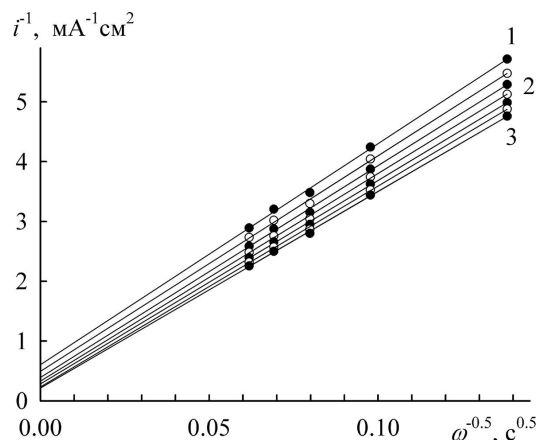


Рис. 3. Зависимости $i^{-1}\text{--}\omega^{-0.5}$, полученные в растворе с соотношением $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:20 при потенциалах, В: 1 — -0.596 ; 2 — -0.622 ; 3 — -0.673 .

ра [11, 12] рассчитывали значение среднего координационного числа разряжающегося иона \bar{k} (равное числу лигандов в комплексе, непосредственно участвующем в электродной реакции) по уравнению:

$$k = \frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} - (1-\alpha) \frac{zE}{2.303 RT} \frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \quad (6)$$

Зависимости логарифма тока обмена $\lg i_o$ и стационарного потенциала E от логарифма равновесной концентрации тиосульфата $\lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ нелинейные (рис. 4, кривые 3, 4). Для определения значений $\frac{\partial \lg i_o}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$ и $\frac{\partial E}{\partial \lg [\text{S}_2\text{O}_3]}$ экспери-

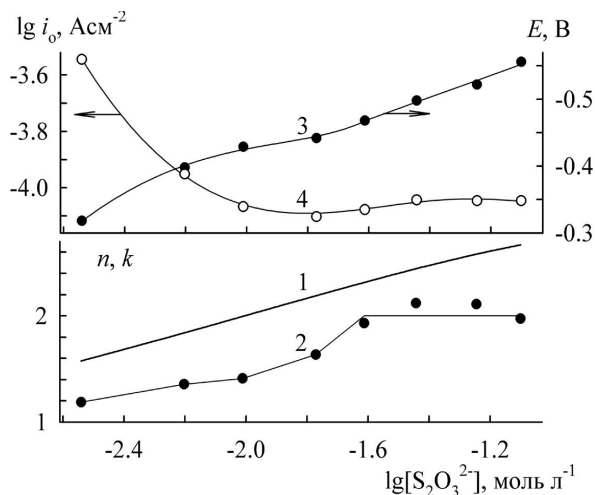


Рис. 4. Зависимости среднего координационного числа n (1), среднего координационного числа разряжающегося иона k (2), потенциала медного электрода E (3) и $\lg i_0$ (4) от логарифма равновесной концентрации тиосульфат-ионов $\lg [S_2O_3^{2-}]$.

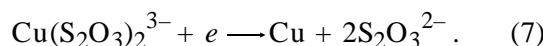
ментальные величины $\lg i_0$ и E аппроксимировали эмпирическими уравнениями с минимальным отклонением и дифференцировали их. На рис. 4 (кривые 1, 2) приведены зависимости \bar{k} и \bar{n} от логарифма равновесной концентрации тиосульфат-ионов (\bar{n} — среднее координационное число комплексов меди, присутствующих в объеме раствора, $\bar{n} = \sum_{i=1}^3 i\beta_i[S_2O_3]_i / \sum_{i=0}^3 \beta_i[S_2O_3]^i$).

Для растворов с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:10—1:70 значения \bar{k} , аналогично \bar{n} , возрастают с увеличением концентрации ионов тиосульфата. В растворах с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:100—1:200 значения \bar{k} не изменяются с ростом $[S_2O_3^{2-}]$. Величина $\bar{k} \approx 2$ свидетельствует о том, что электрохимически активным комплексом в этих растворах является $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$.

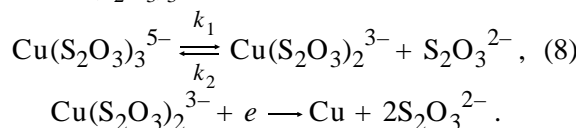
Предельные токи восстановления комплексов меди анализировали в координатах $i_{пр}\omega^{-0.5} - i_{пр}$ (рис. 5). При протекании электрохимического процесса в диффузионном режиме величины $i_{пр}\omega^{-0.5}$ не изменяются с ростом $i_{пр}$ (зависимость $i_{пр}\omega^{-0.5} - i_{пр}$ параллельна оси тока). Линейное уменьшение $i_{пр}\omega^{-0.5}$ с ростом $i_{пр}$ является критерием предшествующей переносу электрона химической реакции [10, 13].

Восстановление тиосульфатных комплексов меди(I) в растворах с соотношением $Cu : S_2O_3$

1:20—1:70, где в объеме преобладает комплекс $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ (рис. 1), протекает в диффузионном режиме (рис. 5, кривые 2–5):



Линейное уменьшение величин $i_{пр}\omega^{-0.5}$ с ростом $i_{пр}$ для растворов с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:10 и 1:100—1:200 (рис. 5, кривые 1, 6–8) свидетельствует о протекании предшествующей химической реакции. В растворах с соотношением $Cu : S_2O_3$ 1:100—1:200 в объеме доминирует $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$, а электрохимически активным комплексом является $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ — $\bar{k} = 2$ (рис. 4, кривая 2). В этих растворах предшествующей химической реакцией является диссоциация комплекса $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$:



В растворе, содержащем 10 ммоль·л⁻¹ $S_2O_3^{2-}$ ($Cu : S_2O_3$ 1:10), примерно в равных количествах присутствуют комплексы $CuS_2O_3^-$ и $Cu(S_2O_3)_2^{3-}$ (рис. 1). Значение среднего координационного числа разряжающегося иона $\bar{k} = 1.19$ (табл. 2) не позволяет однозначно определить состав электрохимически активного иона. Предшествующая химическая реакция может быть обусловлена или диссоциацией комплекса $CuS_2O_3^-$

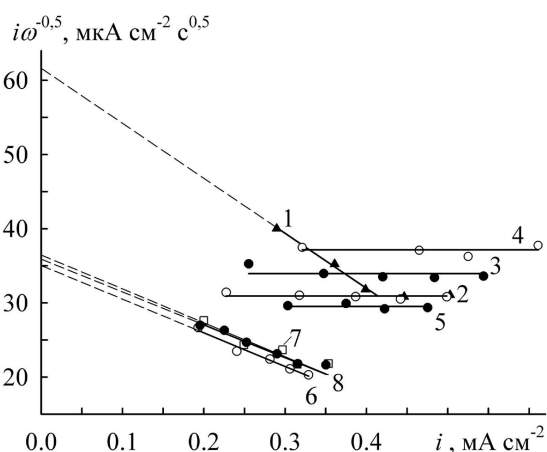
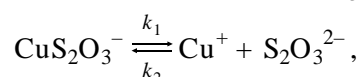
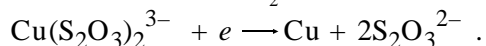
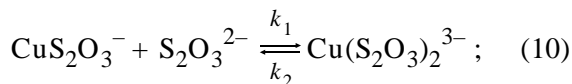
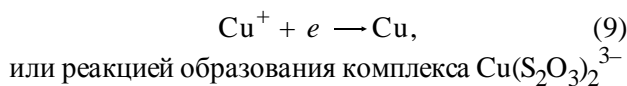


Рис. 5. Зависимости $i\omega^{-0.5} - i$. Обозначение растворов, как на рис. 2.



Для выбора маршрута электродного процесса рассчитывали значения констант скоростей образования k_1 и распада k_2 комплексов. Для реакции диссоциации (1), (9) зависимость $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от $i_{\text{пр}}$ имеет вид [13]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/v)^{1/6} K_1 i_{\text{пр}}}{(k_1 + k_2 [\text{S}_2\text{O}_3])^{1/2}}, \quad (11)$$

а для реакции присоединения (10), (7):

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0.62(D/v)^{1/6} i_{\text{пр}}}{K_2 [\text{S}_2\text{O}_3] (k_1 [\text{S}_2\text{O}_3] + k_2)^{1/2}}. \quad (12)$$

Здесь $i_g\omega^{-0.5}$ — значение зависимости $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$ от $i_{\text{пр}}$ при $i_{\text{пр}} \rightarrow 0$. В расчетах использовали значения $K_1 = 5.01 \cdot 10^9$ ($10^{\lg\beta_1}$), $K_2 = 372$ ($10^{\lg\beta_2 - \lg\beta_1}$).

Величины констант скоростей k_1 и k_2 , рассчитанные для реакций диссоциации CuS_2O_3^- , составили $2.49 \cdot 10^{10}$ и $4.34 \cdot 10^{22} \text{ с}^{-1}$, а для реакции присоединения (уравнения (10), (7)) — $1.50 \cdot 10^3$ и $1.17 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Рассчитанные значения констант k_1 , k_2 реакций диссоциации CuS_2O_3^- имеют очень большие значения, которые не могут быть экспериментально определены электрохимическими методами. Следовательно, предшествующая переносу электрона химическая реакция обусловлена образованием электрохимически активного комплекса $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (уравнения (10), (7)).

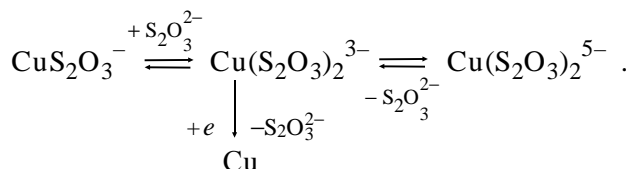
В этом растворе достигаются постоянные величины $i_{\text{пр}}\omega^{-0.5}$, которые не зависят от плотности предельного тока (рис. 5, кривая I). На основании этих значений и величины $i_g\omega^{-0.5}$ по уравнению [14]

$$K_2 = \frac{1}{(i_g\omega^{-0.5} / i_{\text{пр}}\omega^{-0.5} - 1) [\text{S}_2\text{O}_3]} \quad (13)$$

рассчитана константа устойчивости $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ $K_2 = 357$, $\lg K_2 = 2.55$. Эти значения близки к литературным данным — $K_2 = 372$, $\lg K_2 = 2.57$ [8]. Величины констант скоростей k_1 и k_2 , рас-

считанные по уравнению (11) для диссоциации $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (уравнение (8)), составили 357 и $1.92 \cdot 10^{22} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Схема электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов меди(I) имеет вид:



Электрохимически активной частицей является линейный комплекс $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, который в зависимости от концентрации тиосульфат-ионов образуется по реакциям присоединения или диссоциации. Восстановление комплексов меди (I) в интервале соотношений $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:20—1:70 происходит в диффузионном режиме.

РЕЗЮМЕ. Методом гідродинамічної вольтамперометрії вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів міді(I) з розчинів, що містять $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ біс(тиосульфато)купрату(I) натрію $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 0.01 — $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ тиосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (співвідношення $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:10—1:200) і різну кількість перхлорату натрію NaClO_4 ($C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), pH 9.6 ± 0.2 . Встановлено, що електрохімічно активною частиною є лінійний комплекс $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Відновлення комплексів міді(I) в інтервалі співвідношень $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:20—1:70, де в розчині домінує комплекс $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, протікає в дифузійному режимі. У розчинах зі співвідношенням $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:100—1:200 реакції переносу електрона передують дисоціація комплексу $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Електродний процес у розчині зі співвідношенням $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:10 ускладнений попередньою хімічною реакцією приєднання аніона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до комплексу $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

SUMMARY. The electrochemical reduction of copper(I) thiosulfate complexes from solutions containing $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium bis(thiosulfato)cuprate(I) $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 0.01 — $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (the ratio $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3$ was 1:10—1:200) and different amounts of sodium perchlorate NaClO_4 ($C_{\text{Na}^+} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), pH 9.6 ± 0.2 , has been studied by hydrodynamic voltammetry method. It has been found that electrochemically active species is a linear complex $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. The reduction of copper(I) complexes in the range of ratios $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:20$ — $1:70$, where complex $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ predominates in the bulk solution, takes place in the diffusion mode. The electron transfer reaction is preceded by dissociation of the complex $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ in solutions with the ratio $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:100$ — $1:200$. Electrode process in the solution with the ratio $\text{Cu} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:10$ is complicated by

the preceding chemical reaction of addition of anion $S_2O_3^{2-}$ to $CuS_2O_3^-$ complex.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Senanayake G.* // Gold Bulletin. -2005. -**38**, № 4. -P. 170—179.
2. *Емельяненко Г.А., Симулин Г.Г.* // Укр. хим. журн. -1965. -**31**, № 5. -С. 478—480.
3. *Емельяненко Г.А., Портретный В.П., Симулин Г.Г.* // Там же. -1967. -**33**, № 9. -С. 969—972.
4. *Симулин Г.Г., Мальцев Н.А.* // Защита металлов. -1980. -**16**, № 4. -С. 492—496.
5. *Гаркуша Г.А.* // Журн. общ. химии. -1954. -**24**, № 7. -С. 1108—1113.
6. *Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al.* // Coord. Chem. Rev. -1999. -**184**. -P. 311—318.
7. *Black J., Spiccia L., McPhail D.C.* // Hydrometallurgy 2003: 5th Intern. symp. honoring prof. I.M. Ritchie, Vancouver, Canada; 24—27 Aug. 2003. -Warrendale; TMS, 2003. -**1**. -P. 183—194.
8. *Торопова В.Ф., Сиротина И.А., Лисова Т.И.* // Ученые записки Казанск. ун-та. -1955. -**115**, № 3. -С. 43—52.
9. *Gimblett F.G.R., Monk C.B.* // Trans. Farad. Soc. -1955. -**51**, № 6. -P. 793—802.
10. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
11. *Кравцов В.И.* Равновесия и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.
12. *Gerischer H.* // Z. phys.Chem. -1953. -**202**. -S. 292—301.
13. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
14. *Стезярянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 34—39.

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

Поступила 15.05.2012