

Е. А. Стезерянський, І. О. Гурьянова-Доскоч,  
член-кореспондент НАН України А. О. Омельчук

## Вплив іонів натрію на електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів срібла з водно-диметилформамідного розчину

*Методом обертового дискового електрода вивчено електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів срібла  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  ( $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 25$ ) з різним вмістом іонів натрію зі змішаних водно-диметилформамідних розчинів. Встановлено, що реакції переносу електрона передують хімічній реакції асоціації катіонів натрію з комплексним аніоном  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , швидкість якої залежить від концентрації іонів натрію. Процес відновлення проходить в кінетичному режимі. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тіосульфатних комплексів срібла є зовнішньосферний асоціат — іонна пара  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ .*

Інформація про особливості електрохімічного відновлення тіосульфатних комплексів срібла необхідна для розробки ефективних технологій виділення металу з гідрометалургійних розчинів переробки природної сировини [1] та утилізації відпрацьованих фотографічних фіксажних розчинів [2–4].

Водні розчини тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  характеризуються певними особливостями. Так, наприклад, внаслідок іон-дипольної взаємодії структура водних розчинів  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  має більшу, ніж у розчинів нітрату натрію  $\text{NaNO}_3$ , ступінь упорядкованості [5]. Методом УФ спектроскопії встановлено, що в розчинах  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  присутній зовнішньосферний асоціат — іонна пара  $\text{NaS}_2\text{O}_3^-$  ( $\lg \beta = 1,25$ ) [6]. Відзначено, що іони  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  більшою мірою поляризовані іонами  $\text{Na}^+$ , ніж іони  $\text{SCN}^-$  [7]. Така взаємодія часток обумовлює фізико-хімічні властивості розчинів. Наприклад, кінематична в'язкість 1 моль·л<sup>-1</sup> розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  приблизно в п'ять разів вища, ніж у 1 моль·л<sup>-1</sup> розчину  $\text{NaNO}_3$  такої самої концентрації. Можна припустити, що іон-дипольна взаємодія в цих розчинах впливає на склад тіосульфатних комплексів срібла та на умови їхнього електрохімічного відновлення.

Одним з небагатьох шляхів зміни структурованості водних розчинів  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і руйнування іонної пари  $\text{NaS}_2\text{O}_3^-$  є додавання органічних розчинників з високою сольвативною здатністю — диметилформаміду (ДМФА), ацетонітрилу, диметилсульфоксиду. Введення цих розчинників змінює сольватацію іонів, руйнує зовнішньосферні асоціати і зменшує структурованість розчинів.

Мета роботи авторів даного повідомлення — вивчення впливу іонів натрію на електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів срібла зі змішаного водно-неводного розчину вода — ДМФА.

Кінетику відновлення комплексів срібла вивчали методом обертового дискового срібного електрода за допомогою електрохімічного датчика “Модуль ЕМ-04”. Катодні поляризаційні криві відновлення тіосульфатних комплексів срібла отримували з використанням керованого персональним комп'ютером потенціостату ІРС-про М (НТФ “Вольт”, РФ). Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ·с<sup>-1</sup>. Дослідження проводили в скляній термостатованій комірці при температурі  $(25 \pm 0,5)$  °С.

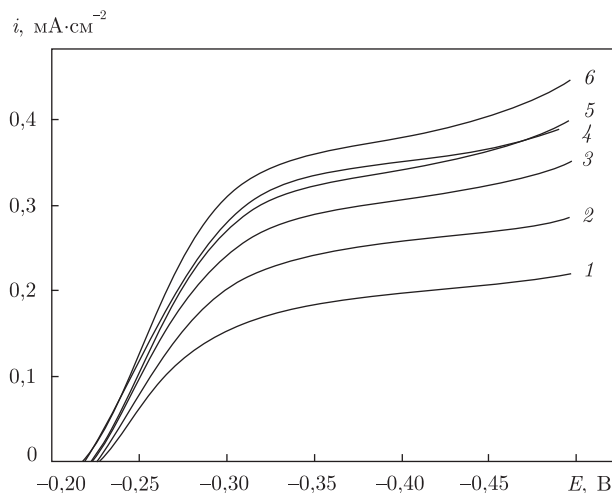


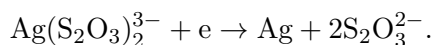
Рис. 1. Поляризаційні криві відновлення комплексів срібла на обертovому дисковому електроді в розчині, що містить  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $0,95 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $v = 2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Криві швидкості обертання,  $\text{об} \cdot \text{хв}^{-1}$ : 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000; 5 — 2200; 6 — 2500

Діаметр срібного дискового електрода дорівнював 3 мм. Як допоміжний електрод використовували платиновий дріт. Електрод порівняння — хлоросрібний електрод з насиченим розчином NaCl ( $E = 0,197 \text{ В}$  відносно нормального водневого електрода). Усі потенціали наведено в шкалі цього електрода.

Перед зйомкою поляризаційних кривих електрод полірували порошком оксиду алюмінію з розміром частинок 1 мкм. Перед кожним виміром поверхню електрода протирали вологою пастою із суміші гідроксиду кальцію та динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з подальшим промиванням дистильованою водою. До вимірів з розчинів видаляли кисень продувкою аргону протягом 20 хв.

Робочі розчини містили  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (співвідношення  $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 25$ ) і  $0,95 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  перхлорату натрію  $\text{NaClO}_4$ . Аналітична концентрація  $\text{Na}^+$  становила  $0,05$  і  $1,00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Необхідне значення кислотності робочих розчинів ( $\text{pH} (9,5 \pm 0,3)$ ) створювали додаванням гідроксиду натрію або хлорної кислоти. Для готування розчинів використовували суміш бідистильованої води з ДМФА (50 : 50% (об.)). Мольна частка ДМФА  $\chi = 0,189$ . Попередньо ДМФА очищали вакуумною перегонкою ( $0,8 \text{ кПа}$  при  $52 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Кваліфікація реактивів “ч. д. а.”.

Поляризаційні криві відновлення тіосульфатних комплексів срібла, що отримані в розчині, який містить  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ag}^+$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$  і  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}^+$ , зображені на рис. 1. У розчинах зі співвідношенням  $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 25$  іони срібла зв’язані в комплекс  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , що бере участь у реакції переносу електрона [8]:



На поляризаційних кривих (див. рис. 1) немає чітко виражених ділянок граничної густини струму ( $i_{\text{гр}}$ ). Їхню величину визначали при потенціалі мінімуму функції  $f(E) = di/dE$ . Залежності граничної густини струмів відновлення комплексів срібла від швидкості обертання електрода ( $\omega^{0,5}$ ) наведено на рис. 2. Залежність  $i_{\text{гр}} - \omega^{0,5}$ , що отримана в розчині з більшою концентрацією натрію, є лінійною (див. криву 2) і не проходить через початок координат. Це свідчить про кінетичні або адсорбційні ускладнення процесу. Залежність, що

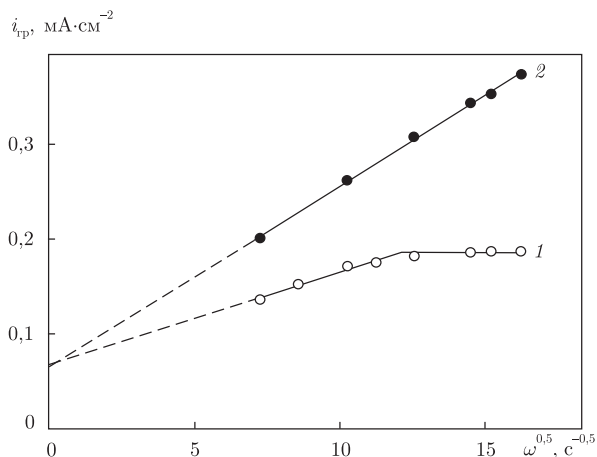
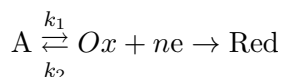


Рис. 2. Залежність  $i_{гр}$  відновлення комплексів срібла від  $\omega^{0,5}$ , що отримана в розчинах з різною концентрацією  $\text{Na}^+$ :

Тут і на рис. 3: 1 —  $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$ ,  $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{AgClO}_4$ ,  $25 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $0,95 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{NaClO}_4$

отримана в розчині, який містить  $0,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Na}^+$  (див. криву 1), при малих швидкостях обертання також є лінійною і не проходить через початок координат. При подальшому збільшенні швидкості обертання значення граничної густини струмів залишаються постійними, що свідчить про перехід реакції в кінетичний режим. Різкий перехід з дифузійної області в кінетичну вказує на порядок реакції по іонах срібла, близький до нульового [9]. Досліджувані розчини містили однакові кількості іонів срібла і тіосульфату, відрізнялися тільки концентрацією  $\text{Na}^+$ . На підставі отриманих результатів зроблено висновок, що до складу електрохімічно активного комплексу срібла входить натрій, швидкість утворення цього комплексу визначається вмістом  $\text{Na}^+$  у розчині.

Для електродного процесу з попередньою хімічною реакцією



на обертовому дисковому електроді залежність величини  $i_{гр}/\omega^{1/2}$  від густини струму  $i_{гр}$  є лінійною [10]:

$$\frac{i_{гр}}{\omega^{1/2}} = \frac{i_g}{\omega^{1/2}} - \frac{0,62(D/\nu)^{1/6}i_{гр}}{K(k_1 + k_2)^{1/2}}.$$

Тут  $i_{гр}$  — кінетична густина струму;  $i_g$  — гранична густина струму (гіпотетична густина граничного струму відновлення форми А);  $k_1$  і  $k_2$  — константи швидкості прямої та зворотної хімічної реакції;  $K$  — константа рівноваги  $K = C_{\text{Ox}}/C_{\text{A}}$ ;  $D$  — коефіцієнт дифузії часток  $\text{Ox}$ ;  $\nu$  — кінематична в'язкість розчину.

Залежність  $i_{гр}/\omega^{1/2}$  від  $i_{гр}$  ілюструє рис. 3. Залежності є лінійними, при екстраполяції на нульове значення струму відтинають відрізок, пропорційний загальній концентрації тіосульфатного комплексу срібла. Нахили цих залежностей, які зв'язані з величиною  $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ , мають різні значення і визначаються концентрацією  $\text{Na}^+$ .

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що електрохімічно активним комплексом при відновленні тіосульфатних комплексів срібла є зовнішньосферний асо-

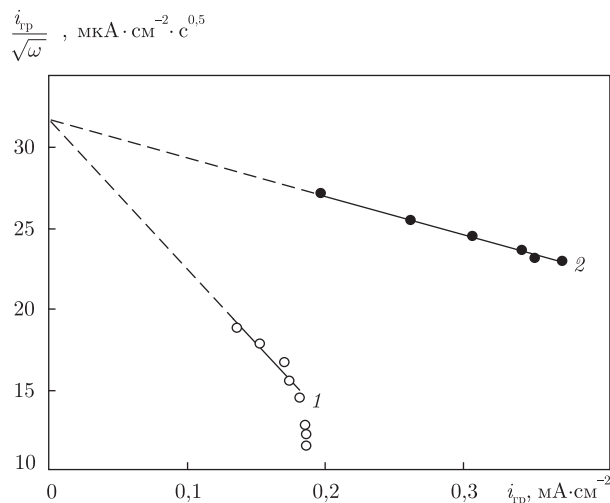
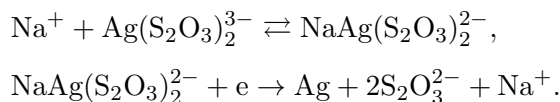


Рис. 3. Залежність  $i_{гр}/\omega^{1/2}$  від  $i_{гр}$  відновлення комплексів срібла

ціат — іонна пара  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ , що утворюється за реакцією



Зміна сольватації іонів, яка зумовлена застосуванням змішаного водно-диметилформамідного розчину, дає змогу встановити склад комплексу срібла, що безпосередньо бере участь у реакції переносу електрона.

1. *Aylmore M. G., Muir D. M.* Thiosulfate leaching of gold – a review // *Minerals Engineering*. – 2001. – **14**, No 2. – P. 135–174.
2. *Hubin A., Vereecken J.* Electrochemical reduction of silver thiosulphate complexes. Part II. Mechanism and kinetics // *J. Appl. Electrochem.* – 1994. – **24**, No 5. – P. 396–403.
3. *Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J.* Influence of the sodium nitrate content on the rate of the electrodeposition of silver from thiosulphate solutions // *Electrochim. Acta.* – 1997. – **42**, No 23–24. – P. 3429–3441.
4. *Ситтинг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. – Москва: Металлургия, 1985. – 408 с.
5. *Афанасьев В. Н., Тюнина Е. Ю.* Структурные особенности ионной гидратации нитрата и тиосульфата натрия // *Журн. общей химии*. – 2004. – **74**, № 5. – С. 736–741.
6. *Manuela Santos M., Pinto J. D. L., Ferreira J. B., Guedes de Carvalho R. A.* Determination of the association constant of  $\text{NaS}_2\text{O}_3^-$  with the sodium-selective electrode and UV spectrophotometry // *J. Solution Chem.* – 1975. – **4**, No 1. – P. 31–35.
7. *Kalita G., Dass N. N., Mahiuddin S.* Mixed anion effect in sodium thiocyanate + sodium thiosulfate + water systems // *Can. J. Chem.* – 1998. – **76**, No 12. – P. 1836–1843.
8. *Стезерянский Э. А., Гурьянова-Доскоч И. А., Омельчук А. А.* Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда // *Укр. хим. журн.* – 2009. – **75**, № 1./2. – С. 43–47.
9. *Фрумкин А. Н., Айказян Э. Л.* Кинетика ионизации молекулярного водорода на платиновом электроде и роль анионов // *Докл. АН СССР*. – 1955. – **100**, № 2. – С. 315–318.
10. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод. – Москва: Наука, 1972. – 344 с.

Інститут загальної і неорганічної хімії  
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшло до редакції 02.07.2009

**E. A. Stezeryanskii, I. A. Gur'yanova-Doskoch,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. A. Omel'chuk**

**Influence of sodium ions on electrochemical reduction of silver thiosulfate contents from mixed water-dimethylformamide solutions**

*The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  ( $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 - 1 : 25$ ) with different contents of sodium ions from mixed water-dimethylformamide solutions has been studied by the rotating disk electrode method. It has been found that the electron-transfer reaction is preceded by a chemical reaction, the rate of which depends on the sodium ion concentration. The reduction process occurs under kinetic conditions; the electrochemical active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes is an outer-sphere associate (ion pair)  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ .*