

УДК 541.135

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

**ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ КАТИОНАМИ НАТРИЯ  
РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТА СЕРЕБРА  
ИЗ БИНАРНОГО РАСТВОРА ВОДА—ДИМЕТИЛФОРМАМИД**

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра из бинарных растворов вода—диметилформамид (50:50 % об.), содержащих  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{AgClO}_4$ ,  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и разное количество перхлората натрия ( $C_{\text{Na}^+} 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). В растворах с малой концентрацией катионов  $\text{Na}^+$  процесс восстановления протекает в кинетическом режиме — предельные токи не зависят от скорости вращения электрода. Установлено, что реакции переноса электрона предшествует химическая реакция образования внешнесферного ассоциата (ионной пары)  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ . Определены константы скоростей прямой ( $k_1 = (2.14 \pm 0.07) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ) и обратной реакции ( $k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ ), рассчитано значение константы устойчивости ионной пары  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ :  $\lg K = 1.17 \pm 0.02$ . В электродном процессе восстановления тиосульфатных комплексов серебра катион натрия  $\text{Na}^+$  является катализатором — присоединяется к комплексу  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , образует электрохимически активную ионную пару  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$  и после переноса на нее электрона высвобождается.

Изучение процессов электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра необходимо для разработки эффективных технологий выделения металла из растворов выщелачивания в гидрометаллургии [1], регенерации и утилизации отработанных фотографических фиксажных растворов [2—4].

Строение растворов оказывает влияние на электрохимические процессы. Водные растворы тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в отличие от бинарных однозарядных электролитов (например, раствора  $\text{NaNO}_3$ ), вследствие ион-дипольного взаимодействия имеют более высокую степень упорядоченности [5]. Методом УФ-спектроскопии установлено, что в растворах тиосульфата натрия образуется внешнесферный ассоциат (ионная пара)  $\text{NaS}_2\text{O}_3^-$  ( $\lg \beta = 1.25$ ) [6]. Отмечено, что ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  сильнее поляризованы ионами натрия, чем ионы  $\text{SCN}^-$  [7]. Такое взаимодействие частиц определяет физико-химические свойства растворов. Например, кинематическая вязкость  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  примерно в 5 раз выше, чем у раствора  $\text{NaNO}_3$  такой же концентрации [7]. Ион-дипольное взаимодействие в тиосульфатных растворах влияет на условия электрохимического восстановления и состав комплексов серебра.

Одним из немногих путей изменения структуры водных растворов тиосульфата натрия и разрушения ионной пары  $\text{NaS}_2\text{O}_3^-$  является добавле-

ние органических растворителей с высокой сольватирующей способностью — диметилформамида (ДМФА), ацетонитрила, диметилсульфоксида. Введение этих растворителей изменяет сольватацию ионов, разрушает внешнесферные ассоциаты и уменьшает структурированность растворов.

Методом масс-спектро스코пии кластеров вода—ДМФА установлено, что в смеси растворителей вода—ДМФА катионы натрия  $\text{Na}^+$  преимущественно сольватированы молекулами ДМФА [8]. Влияние состава смешанных водно-органических растворов на комплексообразование ионов металлов с лигандами изучено в работах [9, 10]. Показано, что с ростом доли органического растворителя в смеси прочность комплексов возрастает. Главной причиной этого эффекта является изменение сольватации как центрального атома металла, так и лиганда и комплекса в целом.

Цель работы — изучение влияния ионов натрия на кинетику электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода—ДМФА.

Кинетику восстановления комплексов серебра исследовали методом вращающегося дискового серебряного электрода с помощью электрохимического датчика Модуль ЕМ-04. Катодные поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра получали с использованием управляемого персональным компьютером по-

тениостата IPC-pro M (НТФ Вольта, РФ). Первичную обработку цифровых данных выполняли с помощью прилагаемого к потенциостату программного обеспечения. Скорость развертки потенциала составляла  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Измерения проводили в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре  $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Использовали серебряный дисковый электрод диаметром 3 мм. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку. Электрод сравнения — хлоридсеребряный электрод с насыщенным водным раствором NaCl ( $E = -0.197 \text{ В}$  относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы приведены в шкале этого электрода.

Перед съемкой поляризационных кривых рабочий электрод полировали порошком оксида алюминия с размером частиц 1 мкм. Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой из смеси гидроксида кальция и динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой. До измерений из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин.

Электролиты 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  $\text{NaClO}_4$ . Аналитическая концентрация ионов  $\text{Na}^+$  —  $0.05\text{--}1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Необходимое значение кислотности ( $\text{pH } 9.5 \pm 0.2$ ) создавали добавлением гидроксида натрия.

Для приготовления растворов использовали смесь бидистиллированной воды с ДМФА (50:50 % об.). Мольная доля ДМФА  $\chi = 0.189$ . Предварительно ДМФА очищали вакуумной перегонкой ( $0.8 \text{ кПа}$ ,  $52 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Квалификация реактивов ч.д.а.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра приведены на рис. 1. В растворах с соотношением  $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:25$  ионы серебра связаны в комплекс  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , который принимает участие в реакции переноса электрона [11]:



На поляризационных кривых (рис. 1) нет четко выраженных площадок предельного тока. Величину  $i_{\text{пр}}$  определяли при потенциале минимума зависимости  $f(E) = \frac{di}{dE}$ . Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от скорости вращения электрода  $\omega^{0.5}$  приведены на

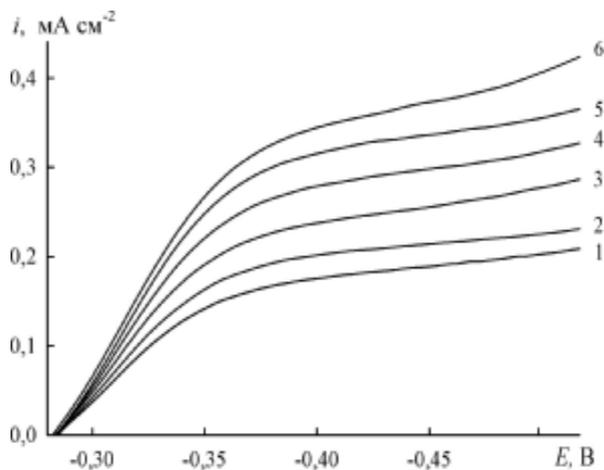


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворе, содержащем  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$  и  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $0.118 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ;  $\nu = 2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Скорость вращения,  $\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$ : 1 — 500; 2 — 700; 3 — 1000; 4 — 1500; 5 — 2000; 6 — 2500.

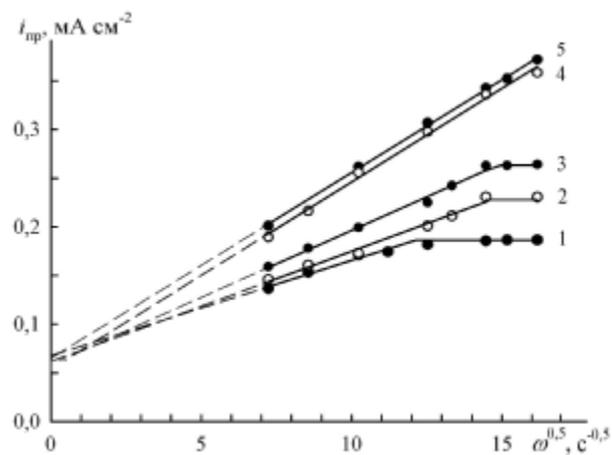


Рис. 2. Зависимости предельных токов восстановления тиосульфатных комплексов серебра от  $\omega^{0.5}$ , полученные в растворах, содержащих  $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ag}^+$  и  $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}$  и разную концентрацию ионов натрия.  $C_{\text{Na}^+}$ ,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ : 1 — 0.051; 2 — 0.070; 3 — 0.086; 4 — 0.169; 5 — 1.001.

рис. 2. Зависимости  $i_{\text{пр}}-\omega^{0.5}$ , полученные в растворах с большей концентрацией натрия ( $0.169$  и  $1.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), линейны (кривые 4, 5) и не проходят через начало координат. Это свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях электродного процесса. Зависимости, полученные в растворах, содержащих  $0.051\text{--}0.086 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ионов  $\text{Na}^+$  (кривые 1–3), при малых ско-

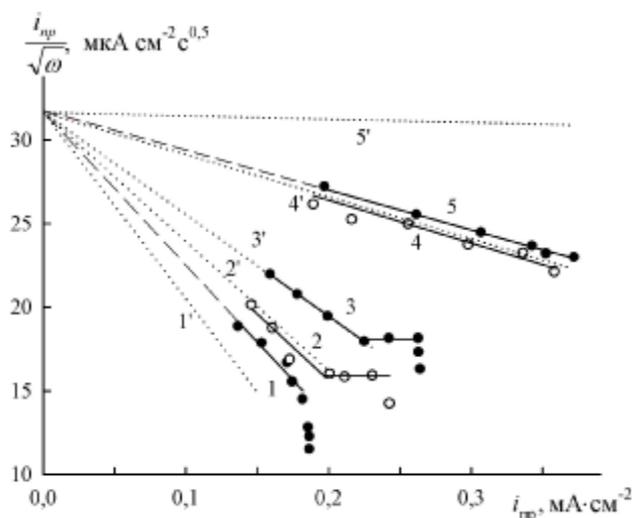
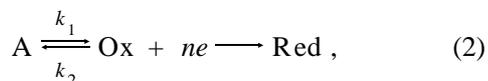


Рис. 3. Экспериментальные (1–5) и расчетные (1'–5') зависимости  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$  от плотности предельного тока  $i_{\text{пр}}$ . Обозначение растворов, как на рис. 2.

ростях вращения также линейны и не проходят через начало координат. При дальнейшем увеличении скорости вращения значения предельных токов остаются постоянными, что свидетельствует о переходе реакции в кинетический режим. Резкий переход из диффузионной области в кинетическую указывает на порядок реакции по ионам серебра, близкий к нулевому [12]. Исследуемые растворы содержат одинаковые количества ионов серебра и тиосульфата, отличаются только концентрацией ионов натрия. Такое поведение зависимостей  $i_{\text{пр}}-\omega^{0.5}$  позволяет предположить, что катионы натрия участвуют в химической реакции, предшествующей переносу электрона.

Для электродного процесса с предшествующей химической реакцией



протекающей на вращающемся дисковом электроде, зависимость величины  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$  от плотности тока  $i_{\text{пр}}$  линейна [13]:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{0.5}} = \frac{i_g}{\omega^{0.5}} - \frac{0.62(D/v)^{1/6} i_{\text{пр}}}{K(k_1 + k_2)^{1/2}}, \quad (3)$$

здесь  $i_{\text{пр}}$  — плотность предельного тока;  $i_g$  — гипотетическая плотность предельного тока восстановления формы А;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной химической реакции;  $K$  —

константа равновесия  $K = \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{A}}}$ ;  $D$  — коэффициент диффузии частиц Ох;  $\nu^A$  — кинематическая вязкость.

На рис. 3 приведены зависимости  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$  от предельной плотности тока  $i_{\text{пр}}$  восстановления комплексов серебра. Зависимости линейны 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, связанные с величиной  $K(k_1 + k_2)^{1/2}$ , различны и определяются концентрацией ионов натрия  $\text{Na}^+$  (кривые 1–5). На зависимостях  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}-i_{\text{пр}}$ , полученных в растворах, содержащих 0.070 и 0.086 моль·л<sup>-1</sup> ионов  $\text{Na}^+$  (кривые 2, 3), до перехода в кинетический режим достигаются постоянные величины  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$ , которые не зависят от плотности предельного тока.

Такой ход зависимостей  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}-i_{\text{пр}}$  на рис. 3 аналогичен поведению произведения  $i\tau^{0.5}$  от плотности тока  $i$  для хронопотенциометрического метода при электродном процессе с предшествующей химической реакцией, где после уменьшения произведения  $i\tau^{0.5}$  с ростом плотности поляризующего тока наблюдается достижение постоянных значений  $i\tau^{0.5}$  [14]. Величина этого постоянного произведения  $i\tau^{0.5}$  определяется значением константы равновесия  $K$ :

$$(i\tau^{0.5})_{\text{при } i \rightarrow \infty} = \frac{\pi^{0.5} n F D^{0.5} C_{\text{A}}}{2(1 + 1/K)}. \quad (4)$$

Согласно работе [14], кинетическое уравнение электродного процесса с предшествующей химической реакцией для методов вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и хронопотенциометрии можно представить общим уравнением:

$$i_{\text{пр}} X^{0.5} = i_g X^{0.5} - B \frac{i_{\text{пр}}}{K(k_1 + k_2)^{0.5}}. \quad (5)$$

Характеристическая константа  $B$  для хронопотенциометрии равна  $\pi^{0.5}/2$ , для ВДЭ  $B = 0.62(D/v)^{1/6}$ .  $X$  — кинетический параметр: для хронопотенциометрии  $X = \tau$ , для ВДЭ  $X = \omega^{-1}$  [14]. С учетом этих констант и параметров уравнение (4) для метода ВДЭ примет вид:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{0.5}}_{\text{при } \omega \rightarrow \infty} = \frac{0.62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} C_{\text{A}}}{(1 + 1/K)}, \quad (6)$$

где  $\frac{i_{\text{пр}}}{\omega^{0.5}}$  — постоянное значение, достигающееся

Коэффициенты диффузии  $D$ , константы равновесия  $K$  и скорости, прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ), предшествующей химической реакции при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода—диметилформамид с разной ионной силой  $J$

$C_{\text{Na}^+}$	$J$	$D \cdot 10^6, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\frac{\partial(i_{\text{пр}}/\omega^{0.5})}{\partial i_{\text{пр}}} \cdot 10^2$	$\frac{i_g}{i_{\text{п}}}$	$K$	$K', \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_1$	$k_2$
моль·л <sup>-1</sup>							$\cdot 10^{-3}, (\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \cdot \text{с}^{-1}$	
0.051	0.08	2.4	-9.18	—	—	—	31.5	2.10
0.070	0.10	3.0	-7.58	1.99	1.014	14.39	22.2	1.48
0.086	0.11	3.4	-6.09	1.75	1.335	15.49	21.5	1.44
0.169	0.19	3.5	-2.57	—	—	—	20.5	1.37
1.001	1.03	3.5	-2.45	—	—	—	0.142	0.01
Среднее						$14.9 \pm 0.6$	$21.4 \pm 0.7$	$1.43 \pm 0.05$

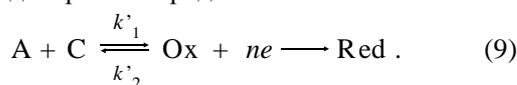
при увеличении скорости вращения электрода. Гипотетическую плотность предельного тока восстановления формы А  $i_g$  можно записать в виде:

$$\frac{i_g}{\omega^{0.5}} = 0.62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C_A. \quad (7)$$

Разделив уравнение (7) на (6), получим выражение для определения константы равновесия  $K$  из результатов измерений методом ВДЭ:

$$\frac{i_g/\omega^{0.5}}{i_{\text{п}}/\omega^{0.5}} = 1 + \frac{1}{K}. \quad (8)$$

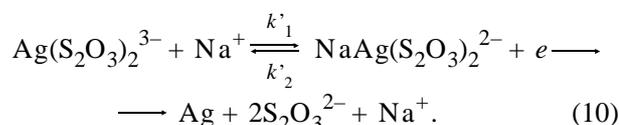
Результаты измерений, приведенные на рис. 2 и 3, свидетельствуют о прямой зависимости скорости электродного процесса от содержания катионов  $\text{Na}^+$ . Концентрация ионов натрия в 50—1000 раз больше концентрации ионов серебра  $\text{Ag}^+$ , поэтому восстановление тиосульфатных комплексов серебра можно рассматривать как электродный процесс с предшествующей химической реакцией псевдопервого порядка:



В этой схеме  $C$  — вещество (в данном случае, катионы  $\text{Na}^+$ ), которое не восстанавливается на электроде при потенциалах восстановления  $\text{Ox}$ . Константы скорости и константы равновесия связаны с константами реакции первого порядка зависимостями:  $k_1 = k_1' C_C$ ,  $k_2 = k_2'$ ,  $K = K' C_C$ ,

$$K' = \frac{C_{\text{Ox}}}{C_A C_C} [14].$$

Электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра протекает с образованием внешнесферного ассоциата с катионом натрия по схеме:



$K' = \frac{[\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]}{[\text{Na}^+][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$  — константа устойчивости внешнесферного ассоциата (ионной пары)  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ . Зависимость величины  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5}$  от плотности тока  $i_{\text{пр}}$  (уравнение (3)) в этом случае примет вид:

$$\frac{i_{\text{п}}}{\omega^{0.5}} = \frac{i_g}{\omega^{0.5}} - \frac{0.62(D/\nu)^{1/6} i_{\text{пр}}}{K' C_{\text{Na}} (k_1' C_{\text{Na}} + k_2')^{1/2}}. \quad (11)$$

По уравнению (8) на основании постоянных величин  $i_{\text{п}}/\omega^{0.5}$ , полученных в растворах, содержащих 0.070 и 0.086 моль·л<sup>-1</sup> ионов  $\text{Na}^+$  (рис. 3, кривые 2, 3), рассчитаны значения константы равновесия  $K$  и константы устойчивости внешнесферного ассоциата (ионной пары)  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$   $K'$  (таблица). Усредненное значение логарифма константы устойчивости составляет  $\lg K = 1.17 \pm 0.02$ .

Константы скорости прямой ( $k_1$ ) и обратной ( $k_2$ ) химической реакции рассчитаны по уравнению (11) из значений наклонов зависимостей  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5} - i_{\text{пр}}$  (рис. 3, кривые 1–5) с учетом коэффициентов диффузии катионов натрия  $\text{Na}^+$  (таблица) и величины кинематической вязкости  $\nu = 0.0235 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [15].

Значения  $D_{\text{Na}}$  возрастают с увеличением содержания ионов натрия, что обусловлено изменением вклада миграционной составляющей предельных токов. Усредненные для диапазона концентраций катионов  $\text{Na}^+$  0.070—0.169 моль·л<sup>-1</sup> значения констант скоростей составили  $k_1 = (2.14 \pm 0.07)$ .

$\cdot 10^4$  и  $k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  (таблица).

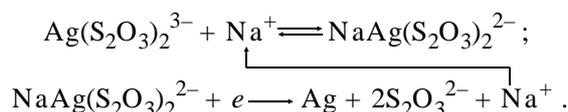
Используя эти значения констант  $K'$ ,  $k_1$  и  $k_2$ , по уравнению (11) были рассчитаны зависимости  $i_{\text{пр}}/\omega^{0.5} - i_{\text{пр}}$  (рис. 3, кривые 1'–5'). В растворах, содержащих 0.070–0.169 моль·л<sup>-1</sup> катионов Na<sup>+</sup>, полученные зависимости хорошо совпадают с экспериментальными значениями (рис. 3, кривые 2'–4'). Несколько хуже рассчитанные значения совпадают с результатами, полученными в растворе, содержащем 0.051 моль·л<sup>-1</sup> Na<sup>+</sup> (рис. 3, кривая 1') и значительно отличаются от данных, полученных в 1 моль·л<sup>-1</sup> растворе (рис. 3, кривая 5'). Вероятно, это связано с величиной ионной силы в исследуемых растворах (таблица), которая влияет на значение константы устойчивости.

Проведенные исследования показывают, что процесс электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра из бинарного раствора вода—ДМФА осложнен предшествующей химической реакцией с участием катионов натрия Na<sup>+</sup>. Скорость образования внешнесферного ассоциата (ионной пары) NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> определяет скорость всего электродного процесса.

Электрохимическое восстановление Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> в водных растворах исследовано в работах [3, 4]. Авторы отметили увеличение констант скоростей прямой и обратной электрохимической реакции с ростом концентрации ионов Na<sup>+</sup> и сообщили о предшествующей переносу электрона химической реакции, которая наблюдалась только при малых концентрациях ионов Na<sup>+</sup>. Но эти данные не были связаны с прямым участием катионов Na<sup>+</sup> в электрохимическом процессе, а предшествующая химическая реакция объяснена протеканием реакции диссоциации Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> с образованием разрывающегося комплекса Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Изменение ион-дипольного взаимодействия при использовании бинарного раствора вода—ДМФА позволило выявить роль катионов натрия в электрохимическом процессе восстановления комплексов тиосульфата серебра — образование электрохимически активного внешнесферного ассоциата NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Катион натрия Na<sup>+</sup> действует как гомогенный катализатор — он присоединяется к электрохимически неактивному тиосульфатному комплексу серебра Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>, образует внешнесферный ассоциат (ионную пару) NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, на который переносится электрон, и выделяется при распаде этой частицы в результате восстановления:



**РЕЗЮМЕ.** Методом оборотного дискового электрода вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з бінарних розчинів вода—диметилформамід (50:50 % об.), що містять 1 ммоль·л<sup>-1</sup> AgClO<sub>4</sub>, 25 ммоль·л<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і різну кількість перхлорату натрію (C<sub>Na<sup>+</sup></sub> = 0.05—1.00 моль·л<sup>-1</sup>). У розчинах з малою концентрацією катіонів Na<sup>+</sup> процес відновлення протікає в кінетичному режимі — граничні струми не залежать від швидкості обертання електрода. Встановлено, що реакції переносу електрона передують хімічна реакція утворення зовнішньосферного асоціату (іонної пари) NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Визначено константи швидкостей прямої  $k_1 = (2.14 \pm 0.07) \cdot 10^4$  та оберненої реакції  $k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ , розраховано значення константи стійкості іонної пари NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> lgK = 1.17 ± 0.02. В електродному процесі відновлення тиосульфатних комплексів срібла катіон натрію Na<sup>+</sup> є катализатором — приєднується до комплексу Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup>, утворює електрохімічно активну йонну пару NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> і після переносу на неї електрона вивільнюється.

**SUMMARY.** The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from binary water—dimethylformamide (50:50 vol. %) solutions containing 1 mmol·L<sup>-1</sup> AgClO<sub>4</sub>, 25 mmol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and different amounts of sodium perchlorate (C<sub>Na<sup>+</sup></sub> = 0.05—1.00 mol·L<sup>-1</sup>) has been studied by the rotating disk electrode method. The reduction process occurs under kinetic conditions in solutions with low concentration of sodium cations, limiting currents being independent of the rotational speed of electrode. It has been found that electron – transfer reaction is preceded by a chemical reaction of formation of an outer-sphere associate (ion pair) NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. The rate constants of forward ( $k_1 = (2.14 \pm 0.07) \cdot 10^4$ ) and back chemical reaction ( $k_2 = (1.43 \pm 0.05) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ) has been determined, the stability constant of the ion pair NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> (lgK = 1.17 ± 0.02) has been calculated. Sodium cation Na<sup>+</sup> is a catalyst in the electrode process of silver thiosulfate complex reduction: it adds to Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> complex, forms the electrochemically active ion pair NaAg(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> and is released after electron transfer to it.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Minerals Engineering. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.
2. Ситтинг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. -М.: Металлургия, 1985.
3. Hubin A., Vereecken J. // J. Appl. Electrochem. -1994. -24, № 5. -P. 396—403.
4. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23—24. -P. 3429—3441.
5. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Журн. общ. химии.

- 2004. -74, № 5. -С. 736—741.
6. *Manuela Santos M., Pinto J.D.L., Ferreira J.B., Guedes de Carvalho R.A.* // J. Solution Chem. -1975. -4, № 1. -Р. 31—35.
  7. *Kalita G., Dass N.N., Mahiuddin S.* // Can. J. Chem. -1998. -76, № 12. -Р. 1836—1843.
  8. *Kobara H., Wakisaka A., Takeuchi K., Ibusuki T.* // J. Phys. Chem. B. -2003. -107, № 43. -Р. 11827—11829.
  9. *Турьян Я.И., Чеботарь Н.Г.* // Журн. неорган. химии. -1959. -4, № 3. -С. 599—605.
  10. *Шандыбаева А., Жданов С.И., Мамбетказиев Е.А., Дамаскин Б.Б.* // Электрохимия. -1975. -11, № 1. -С. 15—22.
  11. *Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоч И.А., Омельчук А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 1-2. -С. 43—47.
  12. *Фрумкин А.Н., Айказян Э.Л.* // Докл. АН СССР. -1955. -100, № 2. -С. 315—318.
  13. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
  14. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
  15. *Tikoo P.K., Singh R.D.* // Electrochim. Acta. -1981. -26, № 8. -Р. 1057—1063.

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

Поступила 04.09.2009

УДК 621.794.42:546.56

**В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер, О.И. Юрченко, Н.П. Титова**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВильНЫХ РАСТВОРОВ $\alpha$ -ЛАТУНИ**

Изучено изменение селективности растворения компонентов латуни Л-62 при длительном травлении в растворах хлорида железа (III). Выявлены отличия химического и электрохимического растворения сплава. Показана возможность равномерного растворения  $\alpha$ -латуни за счет варьирования состава травильного раствора. Определена природа малорастворимых соединений, образующихся при истощении раствора, и особенность их образования.

Химическое растворение (размерное травление) меди и латуни широко применяется в ряде технологических процессов. Качество травления и характеристики процесса зависят от многих факторов — температуры, гидродинамических условий, состава медного сплава и др. Одним из основных условий успешного проведения процесса травления является состав травильного раствора. Именно он во многом определяет скорость травления, “емкость” по ионам растворяемой металлической фазы, срок службы раствора, равномерность растворения сплава, возможность его регенерации, экономическую целесообразность использования, качественные показатели (отсутствие доменообразования, шламообразования и подтравливания).

Процесс электрохимического растворения латуни различного состава изучен достаточно глубоко. В литературе представлены работы, в основном относящиеся к научной школе И.К. Маршкова [1—8]. Было показано [1, 2], что при растворении  $\alpha$ -латуни в солянокислых растворах про-

цесс контролируется стадией диффузии медной составляющей в объем раствора. При этом цинк растворяется с образованием двухвалентных ионов, а медь — одновалентных [1, 2]. За счет осаждения меди в собственную фазу активность атомов меди на поверхности растворяющейся  $\alpha$ -латуни может в 3 раза превышать ее активность на чистом медном электроде [1]. Однако псевдоселективной коррозии латуни можно избежать, подобрав условия растворения сплава [3].

Растворение латуней как сплавов, образованных компонентами с разными электрохимическими свойствами, начинается с преимущественной ионизации наиболее электроотрицательной компоненты — цинка. В случае  $\alpha$ -латуни селективное растворение цинка из объема сплава быстро затухает и латунь растворяется равномерно [3, 5, 7, 8]. При анодном растворении  $\beta$ -латуни коэффициент селективности растворения цинка ( $Z_{Zn}$ ) также вначале велик, а затем резко уменьшается до значений 1.4—1.8 [6]. Величина  $Z_{Zn}$  существенно уве-

© В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер, О.И. Юрченко, Н.П. Титова, 2010