

УДК 544.654.2:542.9:546.98

В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко

## СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Определены кинетические параметры — токи обмена, кажущиеся коэффициенты переноса электрона, равновесная энергия активации  $W_o$  и энергия активации диффузии  $W_d$  электровосстановления бис-иминодиациетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Оценена величина энергии активации перехода  $W_f$ . Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

**ВВЕДЕНИЕ.** Электрохимические процессы относятся к гетерогенным химическим реакциям, которые происходят на границе раздела фаз электрод—электролит и сопровождаются переносом заряда через эту границу.

Особенность электрохимических процессов состоит в том, что, в отличие от химических реакций, они не могут протекать самопроизвольно, а только при смещении равновесного (стационарного) потенциала электрода в катодную или анодную область. Работу, которую необходимо затратить для того, чтобы электродный процесс протекал в определенном направлении, принято называть перенапряжением реакции  $\Delta E$ .

Энергия активации электрохимического процесса  $W$  пропорциональна общему перенапряжению  $\Delta E$  соответствующей электрохимической реакции и определяется разностью энергий исходного и конечного состояний исследуемой системы. Энергия активации  $W$  является фундаментальной кинетической характеристикой электродного процесса и характеризует его лимитирующую стадию или процесс в целом. Изучение энергии активации стадийного электрохимического процесса, определение независимыми методами энергий активации отдельных его стадий и их соотношения представляет значительный научный интерес, поскольку позволяет не только характеризовать (выявить) лимитирующую стадию процесса, но и с научной обоснованностью подходить к управлению его кинетикой и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.** Фактическую  $W_f$  и равновесную  $W_o$  энергии активации стадийных электрохимических процессов определяют темпе-

ратурно-кинетическим методом из зависимости кинетических параметров электродного процесса, то есть константы скорости реакции или токов обмена, от температуры, полученной при постоянном перенапряжении или потенциале электрода, используя уравнение Аррениуса [1].

Скорость катодного процесса, контролируемого диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода, при избытке индифферентного вещества и постоянной концентрации деполяризатора описывается уравнением:

$$j_k = K \cdot \exp\left(-\frac{W_f}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $W_f$  — фактическая энергия активации электродного процесса;  $K$  — константа скорости электродной реакции; остальные обозначения общепринятые.

Поскольку энергия активации  $W_f$  электродного процесса связана с перенапряжением  $\Delta E$  соотношением Бренстеда [2]:

$$W_f = W_o - \alpha z F \Delta E, \quad (2)$$

то уравнение (1) преобразуется в следующее выражение:

$$j_k = K \cdot \exp\left(-\frac{W_o - \alpha z F \Delta E}{RT}\right). \quad (3)$$

В этих уравнениях  $W_o$  — начальная энергия активации электрохимического процесса, то есть энергия активации в равновесном состоянии при перенапряжении, равном нулю ( $\Delta E=0$ ).

Анализ уравнения (3) показывает, что при перенапряжении, равном нулю ( $\Delta E=0$ ), скорость электродного процесса равна току обмена ( $j_k = j_a =$

$= j_0$ ), а фактическая энергия активации  $W_f$  электродного процесса соответствует равновесной энергии активации  $W_0$ . Следовательно, согласно уравнению (3), экстраполяция тафелевских участков стационарных  $E_j$ -кривых, полученных при постоянной концентрации деполяризатора и различных температурах, в координатах  $\ln j_k - \Delta E$  на нулевое перенапряжение ( $\Delta E=0$ ) позволяет определить ток обмена  $j_0$  и, следовательно, равновесную энергию активации процесса  $W_0$  по следующему уравнению:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial (1/T)} = - \frac{W_0}{R}. \quad (4)$$

При перенапряжении  $\Delta E > 0$ , как следует из уравнений (1)—(3), экспериментально можно определить лишь фактическую энергию активации  $W_f$  электродного процесса. Необходимо подчеркнуть, что определение равновесной энергии активации  $W_0$  по уравнению (4) возможно в том случае, если константа адсорбционного равновесия, константа скорости реакции и коэффициент переноса  $\alpha$  не зависят от температуры и перенапряжения  $\Delta E$ . В противном случае интерпретация полученных экспериментальных результатов становится неоднозначной.

При отсутствии в исследуемом электролите избытка индифферентного вещества скорость электродного процесса сильно зависит не только от перенапряжения, концентрации деполяризатора и температуры электролита, но и присутствия в нем веществ, способных адсорбироваться на электроде. Если электродный процесс осложнен адсорбцией деполяризатора, промежуточных, конечных продуктов его восстановления или других веществ, присутствующих в объеме электролита и прикатодном слое, то наблюдается зависимость энергии активации  $W_f$  электродного процесса как от перенапряжения  $\Delta E$ , так и от степени заполнения поверхности электрода адсорбированными частицами [3], что, согласно [4], может служить одним из критериев участия адсорбированных частиц в электродном процессе. В этом случае необходимо учитывать вклад энергии активации адсорбции  $W_a$  в энергию активации электрохимического процесса  $W_f$ .

При изучении процессов гетерогенного катализа широко используется представление об аддитивном характере энергии активации химического процесса [5], то есть энергия активации химического процесса рассматривается при этом как

сумма энергий активации отдельных его стадий.

Исходя из данной концепции, авторы работы [6] предположили, что измеряемая по уравнению Аррениуса [1] энергия активации  $W_f$  стадийных электрохимических процессов является величиной аддитивной, то есть равна сумме энергий активации лимитирующих стадий электродного процесса. В зависимости от природы лимитирующей стадии электрохимического процесса (предшествующая химическая реакция, замедленный разряд (реакция перехода), диффузия восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, скорость образования новой кристаллической фазы, адсорбция деполяризатора, промежуточных или конечных продуктов его восстановления) необходимо различать энергии активации химической реакции  $W_r$ , перехода  $W_t$ , диффузии  $W_d$ , кристаллизации  $W_k$  и адсорбции  $W_a$ .

Дальнейшее научное развитие идея об аддитивности энергии активации  $W_f$  стадийного электрохимического процесса [6] получила в работе [7]. Исходя из уравнений электрохимической кинетики, не осложненной образованием новой кристаллической фазы, адсорбционными и химическими стадиями, авторы работы [7] теоретически обосновали, что измеряемая по уравнению Аррениуса [1] энергия активации  $W_f$  стадийного электрохимического процесса является не аддитивной величиной, а сложной комбинацией нескольких составляющих — истинных энергий активации лимитирующих стадий электродного процесса, то есть необходимо учитывать их индивидуальный вклад в фактическую энергию активации  $W_f$  стадийного электродного процесса. При последовательном переносе электронов энергия активации  $W_f$  определяется энергией активации лимитирующей стадии электродного процесса.

Возможность разделения энергии активации электрохимического процесса  $W_0$  на энергию активации реакции перехода  $W_t$  и энергию активации диффузии  $W_d$ , предшествующей реакции переноса, появилась благодаря концепции предельного перенапряжения [8], согласно которой из величины предельного перенапряжения  $\Delta E^*$  независимым методом может быть определена энергия активации реакции перехода:

$$W_t = (\alpha z F \Delta E^*)_{\alpha = \text{const}}, \quad (5)$$

где  $\Delta E^*$  — “предельное” перенапряжение, при котором система переходит в безактивационную об-

ласть, то есть точка, в которой сходятся поляризационные кривые в координатах  $\lg j_k - \Delta E$ , снятые при различных температурах.

Если электродный процесс не осложнен кинетическими эффектами в объеме электролита, нивелирован миграционный эффект, лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода, то энергию активации диффузии  $W_d$  можно определить из стационарных  $E, j$ -кривых по наклону логарифма предельного диффузионного тока (или логарифма коэффициента диффузии восстанавливающихся ионов) от обратной температуры:

$$\frac{\partial \ln j_d}{\partial (1/T)} = -\frac{W_d}{R} \quad (6)$$

или из зависимости величины тока пика нестационарных  $E, j$ -кривых от обратной температуры по уравнению [6]:

$$\frac{\partial \ln (j_p T^{1/2})}{\partial (1/T)} = -\frac{W_d^*}{2R}. \quad (7)$$

Уравнение (7) по своей сути аналогично уравнению (6) и позволяет определить энергию активации диффузии  $W_d^*$  из нестационарных  $E, j$ -кривых, поскольку график функции  $\ln(j_p T^{1/2}) = f(1/T)$  представляет прямолинейную зависимость, тангенс угла наклона которой равен  $-W_d^*/2R$ .

Появление дополнительного слагаемого в уравнении (7) обусловлено тем, что в случае стационарных  $E, j$ -кривых предельный диффузионный ток  $j_d$  обусловлен равновесной концентрацией деполяризатора, а ток пика  $j_p$  нестационарных  $E, j$ -кривых — лишь частью этой концентрации, поскольку в данном случае не все электрохимически активные ионы (ЭАК), достигшие поверхности электрода, успевают разрядиться при повышенных (нестационарных) скоростях снятия вольт-амперных кривых. Кроме того, график функции  $\ln j_p = f(1/T)$  позволяет определить также значение коэффициента диффузии  $D$  деполяризатора. Необходимо подчеркнуть, что уравнение (7), как и уравнение (6), применимо для определения энергии активации диффузии  $W_d^*$  лишь в случае предельных токов, имеющих диффузионную природу.

Цель работы — определение кинетических параметров и энергии активации электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве объекта исследования выбраны аналог глицина —

иминодиацетат и иминодиацетатные комплексы палладия (II). Глицинатные комплексы палладия (II) хорошо исследованные, поскольку представляют не только научный [6, 9—15], но и практический [16, 17] интерес.

Иминодиацетатные и *бис*-иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали из хлорида палладия (II) по методике [18]. Идентификация синтезированных комплексов проведена методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа [18].

Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде из синтезированного *бис*-иминодиацетатного комплекса палладия (II). Состав исследуемого электролита, моль·л<sup>-1</sup>: Pd(IIa)<sub>2</sub><sup>2-</sup> — 5.11·10<sup>-4</sup>; H<sub>2</sub>IIa — 5.11·10<sup>-2</sup>; NaClO<sub>4</sub> — 1.0; pH 3.8.

Вольт-амперные кривые электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита снимали с использованием потенциостата ПИ-50.1.1, программатора ПР-8 при скорости изменения потенциала 0.001—0.020 В·с<sup>-1</sup> и регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1. Эксперименты проводили в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона при 26, 35, 40 и 50 °С. Температура исследуемого электролита поддерживалась с помощью термостата NBE (U-10) с точностью ± 0.1 °С. Рабочий электрод представлял собой палладиевую пластинку площадью 2.64 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, запаиваемую в стекло. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Процессы, протекающие в объеме раствора и прикатодном слое в системе палладий (II) — иминодиацетат — вода, можно представить в виде графа (рис. 1), из которого видны равновесия, имеющие место в данной системе, возможные пути выделения металла и водорода, а также подщелачивания прикатодного слоя. Исходя из равновесий, протекающих в иминодиацетатном электролите, их констант ( $\lg \beta_1 = 17.5$ ;  $\lg \beta_2 = 26.8$ ;  $\lg K_1 = 9.32$ ;  $\lg K_2 = 11.96$ ;  $\lg K_3 = 13.86$ ) [19], с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации  $[IIa^{2-}]$  и pH раствора [18]. Получены данные об условиях образования и областях существования всего спектра иминодиацетатных комплексов палладия (II) и протонированных форм лиганда. Установлено, что преобладающими формами существования ионов

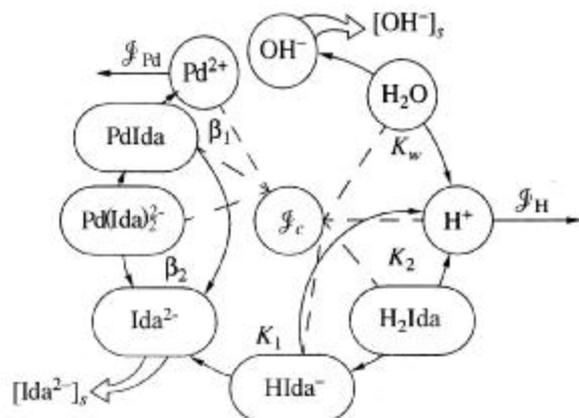


Рис. 1. Граф, иллюстрирующий процессы и равновесия, протекающие в объеме раствора и прикатодном слое при электрохимическом выделении палладия (II) из иминоацетатного электролита.

палладия (II) и лиганда в иминоацетатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, при pH 3.8 являются комплексы  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$  и протонированная форма лиганда  $\text{HIda}^-$  соответственно. Соотношение концентраций  $[\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}] / [\text{HIda}^-]$  внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита, что согласуется с данными работы [20].

Кинетика электровосстановления бис-иминоацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем и палладиевом электродах в электролитах, содержащих избыток свободного лиганда, в интервале pH 3.2—10.5 в присутствии различных фоновых электролитов ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ) в атмосфере аргона исследована в работах [18, 20]. Установлено, что предельный ток восстановления бис-иминоацетатных комплексов палладия (II) на ртутном каплюющем электроде имеет диффузионную природу. Потенциал полуволны не зависит от pH раствора и равновесной концентрации свободного лиганда. Бис-иминоацетатные комплексы палладия (II) восстанавливаются необратимо с предшествующей стадией адсорбции. Анионы фонового электролита замедляют восстановление комплексов  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$  [20], поскольку адсорбируются в области изучаемых положительных зарядов ртутного электрода ( $E_{\text{н.з.}} = 0.090$  В относительно н.к.э.).

На стационарных  $E, j$ -кривых восстановления бис-иминоацетатных комплексов палладия (II), снятых на палладиевом электроде в электролитах,

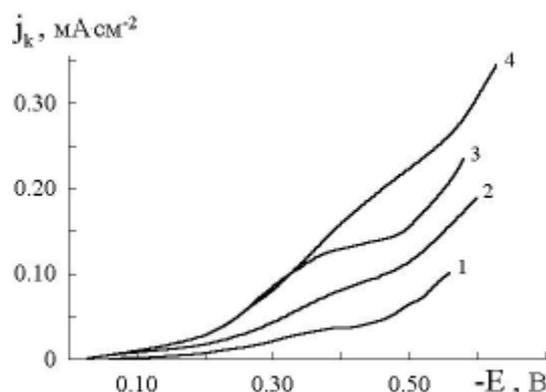


Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые в иминоацетатном электролите, содержащем, моль·л<sup>-1</sup>:  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-} — 5.11 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{H}_2\text{Ida} — 5.11 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{NaClO}_4 — 1.0$ , при pH 3.8, температуре 26 °C и скорости развертки потенциала, В·с<sup>-1</sup>: 0.001 (1); 0.005 (2); 0.010 (3); 0.020 (4).

содержащих избыток свободного лиганда, при pH 3.8 в атмосфере аргона наблюдается одна ступень предельного тока (рис. 2). Величина предельного тока прямо пропорциональна концентрации бис-иминоацетатных комплексов палладия (II). Повышение pH иминоацетатного электролита до 8.1 приводит к совместному разряду ионов металла и водорода и к исчезновению предельного катодного тока восстановления палладия (II).

Анализ нестационарных  $E, j$ -кривых (рис. 2) в координатах  $j_p - v^{1/2}$  [21], где  $j_p$  — ток пика, А·см<sup>-2</sup>;  $v$  — скорость развертки потенциала, В·с<sup>-1</sup>, позволил установить, что предельный ток восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, имеет диффузионную природу. Значение коэффициента диффузии восстанавливаемых на палладиевом электроде бис-иминоацетатных комплексов  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ , вычисленное из тангенса угла наклона прямой  $j_p = f(v^{1/2})$  по уравнению [21], составляет  $3.45 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Значения кинетических параметров (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса) восстановления палладия (II) из иминоацетатного электролита вычисляли из стационарных  $E, j$ -кривых, построенных в координатах  $\Delta E - \lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$ , то есть учитывалось влияние концентрационной поляризации на кинетику электродного процесса. Среднее значение наклона  $b_k$  прямолинейных  $\Delta E, \lg[(j \cdot j_d)/(j_d - j)]$ -зависимостей составляет  $0.177 \pm 0.009$  В. Кажущийся коэффициент переноса электрона  $\alpha'$  равен  $0.35 \pm 0.03$ . Плотность тока

обмена незначительно увеличивается при повышении температуры исследуемого раствора [18].

Значения коэффициента диффузии восстанавливаемых на палладиевом электроде бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), определенные из зависимости величины предельного диффузионного тока  $j_d$  стационарных  $E, j$ -кривых от объемной концентрации восстанавливаемых ионов [22], увеличиваются прямо пропорционально температуре исследуемого раствора и составляют  $(0.69—1.26) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Толщину диффузионного слоя  $\delta_0$  принимали равной  $2 \cdot 10^{-3} \text{ дм}$  [23].

Среднее координационное число комплексных ионов  $\text{Pd}(\text{Ida})_n^{2-2n}$ , преобладающих в объеме иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 3.8, согласно данным [18], равно 2. В реакции перехода электрона при восстановлении палладия (II) из иминодиацетатного электролита принимают участие комплексы  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$ , преобладающие в объеме и прикатодном слое электролита. Электродный процесс не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита и лимитируется диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода, что согласуется с результатами работы [20].

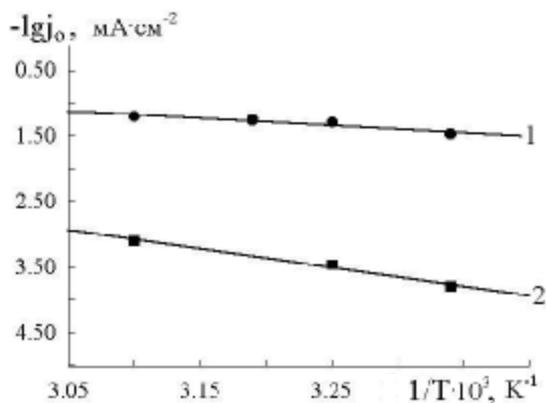


Рис. 3. Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока (1) и тока обмена (2) восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л<sup>-1</sup>:  $\text{Pd}(\text{Ida})_2^{2-}$  —  $5.11 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{H}_2\text{Ida}$  —  $5.11 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{NaClO}_4$  — 1.0 (pH 3.8), от обратной температуры.

Зависимости логарифмов предельного диффузионного тока и токов обмена электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) от обратной температуры приведены на рис. 3. Значение энергии активации диффузии  $W_d$ , определенное из стационарных  $E, j$ -кривых по на-

клону логарифма предельного диффузионного тока от обратной температуры (рис. 3, кривая 1) по уравнению (6), равно  $20.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Значение равновесной энергии активации  $W_0$  электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II), вычисленное из температурной зависимости токов обмена (рис. 3, кривая 2) по уравнению (4), равно  $53.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**ВЫВОДЫ.** Энергии активации адсорбции  $W_a$ , кристаллизации  $W_k$  и предшествующей химической реакции  $W_r$ , практически равны нулю, поскольку в исследуемом электролите нет специфически адсорбирующихся веществ, не образуется новая кристаллическая фаза (поверхностная фаза ад-атомов кристаллизующегося металла сверхравновесной концентрации), электродный процесс не осложнен химическими стадиями, лимитируется диффузией восстанавливаемых ионов к поверхности электрода и реакцией перехода. Следовательно, равновесная энергия активации  $W_0$  электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) состоит из энергии активации диффузии  $W_d$  и энергии активации реакции перехода  $W_t$ .

О вкладе энергии активации диффузии  $W_d$  и энергии активации реакции перехода  $W_t$  в равновесную энергию активации  $W_0$  электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) можно будет судить в дальнейшем после определения независимым методом энергии активации реакции перехода  $W_t$  из величины предельного перенапряжения  $\Delta E^*$  [8] при переходе исследуемой системы в безактивационную область, то есть точки, в которой сходятся поляризационные кривые в координатах  $\text{lg} j_k - \Delta E$ , снятые при различных температурах. Энергия активации реакции перехода  $W_t$  может быть определена при исследовании кинетики электровосстановления бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), когда нивелирован (постоянен) процесс диффузии восстанавливаемых ионов к поверхности электрода.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено кінетичні параметри: струми обміну, уявні коефіцієнти переносу електрона, рівноважну енергію активації  $W_0$  та енергію активації дифузії  $W_d$  електровідновлення бис-імінодіацетатних комплексів паладію (II) з електроліту, що містить надлишок вільного ліганду. Оцінено величину енергії активації переходу  $W_t$ . Показано, що швидкість електродного процесу

лімітується дифузією йонів, що відновлюються, до поверхні електрода та реакцією переходу.

SUMMARY. The kinetic parameters, diffusion activation energy  $W_d$  and activation energy  $W_o$  of electroreduction of bis-iminodiacetate complexes of palladium (II) from electrolyte containing excess free ligand have been determined. The transfer reaction activation energy value  $W_t$  has been estimated. It has been found that the rate of electrode process is controlled by the diffusion of reduced ions to the electrode surface and by transfer reaction.

1. Горбачев С.В. // Тр. IV Всесоюз. совещ. по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 61—71.
2. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.И., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
3. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. -Л.: Госхимиздат, 1963.
4. Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф., Новикова Л.С. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 6. -С. 604—610.
5. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 101—106.
7. Данилов Ф.И., Проценко В.С. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 399—400. -С. 15—17.
8. Городыский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
9. Кравцов В.И., Русских Я.В. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 1007—1016.

10. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. // Там же. -1998. -34, № 3. -С. 313—322.
11. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
12. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1497—1502.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12, № 35. -С. 277—280.
14. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48—52.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. Сер. хім. -2008. -Вип. 401. -С. 87—89.
16. А.с. № 323467, СССР, С 23b 5/30. -Опубл. 10.12.1971; Бюл. изобрет. 1972. -№ 1.
17. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2006. -№ 5. -С. 620—624.
18. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 7. -С. 56—61.
19. Anderegg G., Malik S.C. // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498—1511.
20. Русских Я.В., Кравцов В.И. // Электрохимия. -1997. -33, № 10. -С. 1240—1247.
21. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
22. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. -М.: Высш. шк., 1987.
23. Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С., Городыский А.В. // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 501—506.

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

Поступила 05.12.2009

УДК 541.138 + 541.135.3

С.А. Кочетова, А.В. Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ЗОЛОТА В РОЗПЛАВЛЕНІЙ СУМІШІ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$

Досліджено електрохімічну поведінку золота в низькотемпературній йон-органічній евтектичній розплавленій суміші карбамід— $\text{NH}_4\text{Cl}$ . У даному розплаві золото анодно розчинюється без пасиваційних обмежень, при цьому відбувається утворення хлоридних комплексів  $\text{Au}(\text{III})$ , які є електроактивними та відновлюються на катоді у дві стадії до металу. З карбамід-хлоридного розплаву було осаджено гальванічне покриття золотом, дрібнокристалічне, добре зчеплене з основою, товщиною 3—4 мкм, з розміром окремих часток 50—100 нм.

*ВСТУП.* Золоту притаманний цілий ряд унікальних властивостей, завдяки чому його широко використовують у найважливіших галузях сучас-

ної техніки — електроніці, техніці зв'язку, космічній та авіаційній техніці, хімії та інш. Золото є найбільш стійким поміж інших металів до впли-

© С.А. Кочетова, А.В. Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова, 2010