

УДК 541.135

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

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА ПРИ ИЗБЫТКЕ ЛИГАНДА**

Методом вращающегося дискового электрода изучено электрохимическое восстановление тиосульфатных комплексов серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ из растворов, содержащих $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $21.3\text{--}89.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Ag^+ , рН 6.8 ± 0.2 . В растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ $1:22\text{--}1:47$ зафиксирована предшествующая химическая реакция образования электрохимически активного комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ из $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Определены значения константы равновесия (1.12 ± 0.02) и константы скорости ($3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) этой химической реакции. В растворах, где равновесная концентрация $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ на $6\text{--}7\%$ превышает концентрацию $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, предельные токи имеют диффузионный характер. Определены значения коэффициента диффузии тиосульфатных комплексов серебра ($D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Тиосульфат как комплексообразователь для ионов серебра широко применяется в процессах обработки фотоматериалов. В связи с необходимостью создания эффективных технологий с меньшим отрицательным воздействием на окружающую среду тиосульфат, как альтернатива токсичному цианид-иону, находит все большее применение в промышленности: расширено применение тиосульфата в гидрометаллургии для извлечения серебра и золота из упорных руд [1], разрабатываются гальванические электролиты серебрения на основе тиосульфатных комплексов [2]. Одной из важных экологических проблем является эффективная утилизация отработанных фотографических фиксажных растворов, содержащих тиосульфатные комплексы серебра.

Закономерностям электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра посвящен ряд работ, например [3—5], при этом в зависимости от состава растворов предлагаются разные механизмы электрохимического восстановления комплексов.

Цель работы — изучение механизма электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра при избытке тиосульфата натрия методом вращающегося дискового электрода.

Поляризационные кривые восстановления тиосульфатных комплексов серебра получали с использованием потенциостата ПИ 50-1 и регистрацией на самопишущем потенциометре Н307. Скорость развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили в стеклянной электрохимичес-

кой ячейке с неразделенными электродными пространствами.

Рабочим электродом был серебряный вращающийся дисковый электрод площадью 1.9 см^2 . В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую фольгу с площадью поверхности 8 см^2 , расположенную параллельно поверхности дискового электрода. Электрод сравнения — хлорид-серебряный с насыщенным раствором КСl ($E = -0.199 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода). Все потенциалы в этой работе приведены в шкале этого электрода.

Подготовка серебряного электрода заключалась в полировании на ткани серебряной поверхности порошками оксида алюминия с размером частиц 10 и 1 мкм . Перед каждым измерением поверхность электрода протирали влажной пастой из смеси гидроксидов кальция и магния с последующей промывкой дистиллированной водой. Перед измерениями из растворов удаляли кислород продувкой аргона в течение 20 мин . Скорости вращения дискового электрода ($120\text{--}3000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) контролировали электронным тахометром АТТ-6001. Исследования проводили при температуре растворов $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рабочие растворы содержали $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и разное количество соли серебра — $21.3\text{--}89.0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ Ag^+ (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ от $1:11$ до $1:47$). (Содержание соли серебра в наиболее концентрированном растворе близко к концентрации серебра в отработанных фотографических фиксажных растворах, рекомендуемых для пере-

работки и выделения из них этого металла [6]).

Растворы готовили растворением навесок свежеприготовленного хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия с последующим уточнением концентрации серебра методом атомной адсорбционной спектроскопии. Величина pH приготовленных растворов составляла 6.8 ± 0.2 . Квалификация реактивов ч.д.а.

В исследуемых растворах присутствуют несколько комплексных частиц. Их состав, реакции образования и константы устойчивости приведены в таблице.

Реакции образования и константы устойчивости комплексных частиц в системе $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

Частица	Реакция	$\lg \beta$	Литература
AgS_2O_3^-	$\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgS}_2\text{O}_3^-$	9.28	[7]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	12.63	[8]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$\text{Ag}^+ + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	12.76	[8]

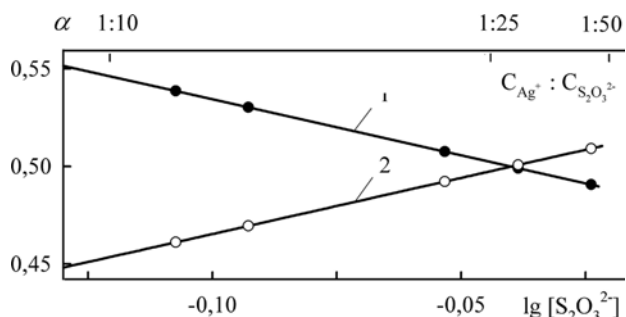


Рис. 1. Распределение тиосульфатных комплексов серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (1) и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (2) в растворах, содержащих $21.3 - 89.1$ ммоль·л⁻¹ AgCl и 1 моль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Для системы $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ опубликовано несколько наборов констант устойчивости. Значения $\lg \beta_n$ ($n=1-3$) находятся в интервале $8.8 - 14.2$. Для расчета равновесной концентрации частиц нами выбрано уточненное в работе [7] значение $\lg \beta_1$ реакции образования AgS_2O_3^- , а величины констант устойчивости комплексов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, определенные при условиях наиболее близких к условиям нашего эксперимента, взяты из [8]. Равновесные концентрации комплексов в растворах рассчитывали с использованием программы Comics [9]. Распределение ионных форм тиосульфатных комплексов серебра

приведено на рис. 1. В исследуемых растворах присутствуют два комплекса серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. При соотношении $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 концентрации этих комплексов практически равны, при большем содержании серебра в растворах (соотношение $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:13 и 1:11) концентрация $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ на 6.1 и 7.7 % больше концентрации $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ соответственно.

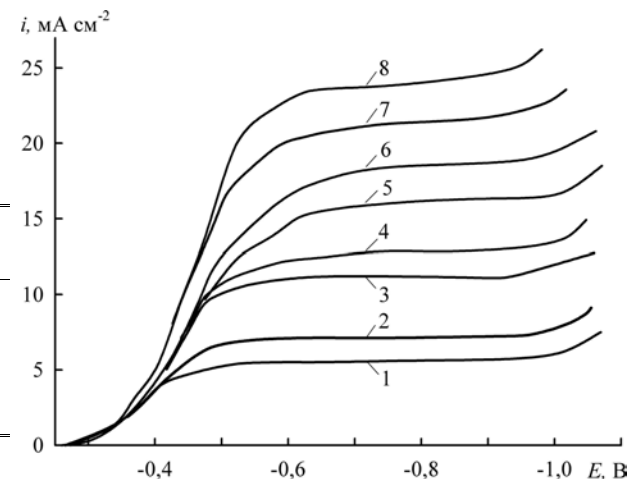


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде в растворе, содержащем 46.4 ммоль·л⁻¹ AgCl и 1 моль·л⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\nu = 10$ мВ·с⁻¹. Скорость вращения электрода, об·мин⁻¹: 1 — 118; 2 — 257; 3 — 615; 4 — 880; 5 — 1200; 6 — 1836; 7 — 2212; 8 — 2755.

Поляризационные кривые восстановления комплексов серебра на вращающемся дисковом электроде приведены на рис. 2. Зависимости предельных токов восстановления от $\omega^{0.5}$ прямолинейны (рис. 3). На основании наклонов этих прямых и значения кинематической вязкости 1 моль·л⁻¹ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\nu = 0.0576$ см²·с⁻¹ [10] по уравнению Левича [11]

$$i = 0.62nF\nu^{-1/6}D^{2/3}\omega^{1/2}C \quad (1)$$

были рассчитаны значения коэффициентов диффузии тиосульфатных комплексов серебра $D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹. Эти величины близки к значениям, приведенным в работе [4]: $D = 6.0 \pm 0.4 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹.

Линейные зависимости $i_{пр} - \omega^{0.5}$, полученные в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 (рис. 3, кривые 1-3), не проходят через начало координат, что свидетельствует о кинетических или адсорбционных осложнениях процесса.

Для электрохимической системы, в которой

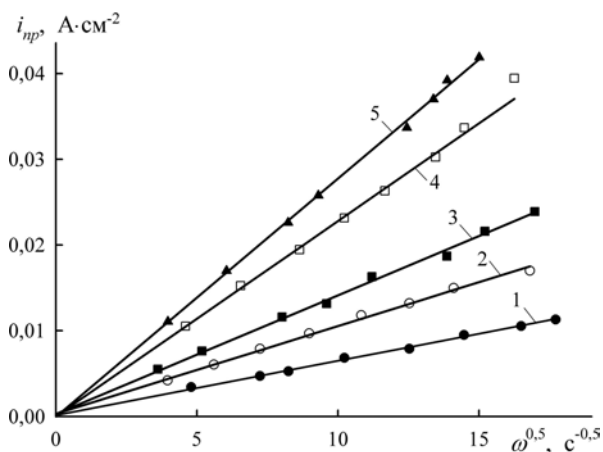


Рис. 3. Зависимости предельных токов восстановления комплексов серебра от $\omega^{0,5}$, полученные в растворах, содержащих 1 моль·л⁻¹ Na₂S₂O₃ и разное количество AgCl, ммоль·л⁻¹: 1 — 21.3 (приблизительное соотношение Ag : S₂O₃ 1:47); 2 — 34.0 (~1:30); 3 — 46.4 (~1:22); 4 — 77.9 (~1:13); 5 — 89.1 (~1:11).

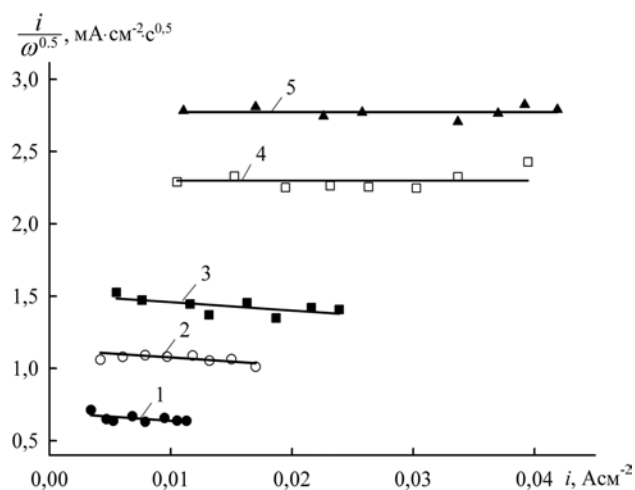
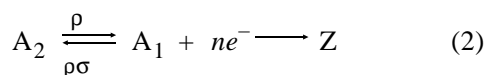


Рис. 4. Зависимость $i/\omega^{0,5}$ от i .
Обозначение растворов, как на рис. 3.

стадии переноса заряда предшествует химическая реакция, протекающая по схеме



($\sigma = \frac{[A_2]}{[A_1]} = \frac{\rho^*}{\rho}$ — константа равновесия; ρ — константа скорости химической реакции образования электрохимически активного вещества A₁; $\rho^* = \rho\sigma$ — константа скорости обратной химической реакции), при анализе предельных токов в систе-

ме координат $i/\sqrt{\omega}—i$ получается прямая линия, наклон которой зависит от скорости предшествующей химической реакции. При очень быстрой реакции прямая параллельна оси i [11] — величины предельных токов определяются диффузией.

На рис. 4 приведена зависимость предельных токов восстановления тиосульфатных комплексов серебра в координатах $i/\sqrt{\omega}—i$. Эти зависимости линейны. Прямые, полученные в растворах с соотношением Ag : S₂O₃ 1:11—1:13, параллельны оси i (рис. 4, кривые 4,5). В растворах с меньшим содержанием серебра (рис. 4, кривые 1—3) зависимости наклонны. Эти результаты свидетельствуют, что предшествующую химическую реакцию образования электрохимически активного комплекса Ag(S₂O₃)₂³⁻ при данных условиях эксперимента можно зафиксировать только в растворах с меньшим содержанием серебра, при приблизительно равных концентрациях комплексов. При превышении концентрации Ag(S₂O₃)₂³⁻ на 6—7 % предельные токи становятся диффузионными.

Для определения кинетических параметров предшествующей химической реакции из экспериментальных данных применяют уравнение [11]:

$$1 - A \frac{i}{\sqrt{\omega}} = B \frac{i}{\sqrt{\rho}}, \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{1}{0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} C \sigma}, \quad B = \frac{1}{n F C \sqrt{\sigma}}.$$

После подстановки значений A и B в (3) зависимость имеет вид:

$$\frac{i}{\sqrt{\omega}} = 0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} C \sigma - 0.62 v^{-1/6} D^{2/3} \sqrt{\sigma} \frac{i}{\sqrt{\rho}}. \quad (4)$$

Разделив правую и левую части на C , получим уравнение, удобное для анализа данных при разных концентрациях металла:

$$\frac{i}{C \sqrt{\omega}} = 0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} \sigma - 0.62 v^{-1/6} D^{2/3} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}} \frac{i}{C}. \quad (5)$$

Это уравнение показывает, что при анализе экспериментальных данных в координатах $\frac{i}{C \sqrt{\omega}}—\frac{i}{C}$ полученная зависимость будет линейна ($y = y_0 + ax$) и из величины отрезка, отсекаемой на оси координат ($y_0 = 0.62 n F v^{-1/6} D^{2/3} \sigma$), можно рассчитать значение σ , а из величины наклона ($a = -0.62 v^{-1/6} D^{2/3} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}$) — значение константы скорости химической реакции ρ .

На рис. 5 в координатах $\frac{i}{C\sqrt{\omega}} - \frac{i}{C}$ представлены экспериментальные данные восстановления комплексов серебра, полученные в растворах с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47. Значения y_0 и a , определенные по методу наименьших квадра-

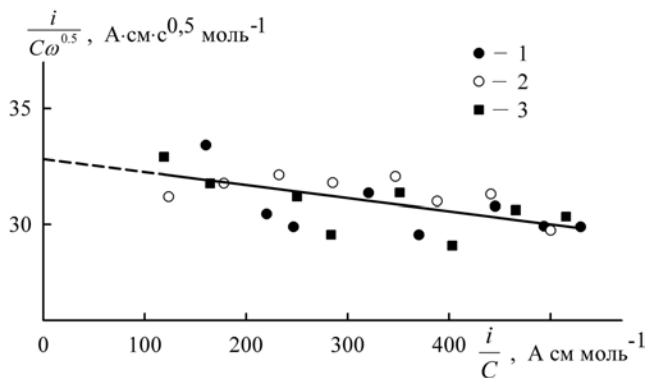
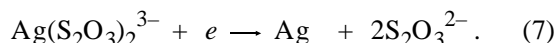
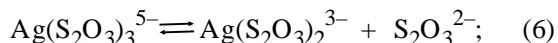


Рис. 5. Зависимость $\frac{i}{C\omega^{0.5}}$ от i (обозначение растворов, как на рис. 3).

тов ($r=0.624$), составляют $32.8 \pm 0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}\cdot\text{c}^{0.5}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $-0.0056 \pm 0.0015 \text{ c}^{0.5}$. Величина константы равновесия $\sigma = 1.12 \pm 0.02$, константы скорости химической реакции — $\rho = 3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} (\text{cm}^3\cdot\text{моль}^{-1})\cdot\text{c}^{-1}$.

На основании этих экспериментальных результатов можно предложить механизм электрохимического восстановления тиосульфатных комплексов серебра при избытке тиосульфата:



Химические равновесия в растворе между комплексами серебра $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ и $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (реакция (6)) определяются значением константы устойчивости

$$K_{13} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]},$$

которая связана с величиной константы равновесия σ выражением $\sigma = K_{13}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Значение K_{13} определим на основании данных таблицы: $\lg K_{13} = \lg \beta_3 - \lg \beta_2 = 0.13$, $K_{13} = 10^{0.13} = 1.35$. Величины равновесной концентрации ионов тиосульфата для растворов с соотношением $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 составляют $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.89 - 0.94 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рис. 1). Значения σ , рассчитанные на основе литературных констант устойчивости, составляют 1.20—1.27.

Полученные значения больше, чем величина экспериментально определенной константы равновесия. Это, по-видимому, связано с моделью, положенной в основу схемы (2), где предполагается, что электрохимически активные частицы A_1 образуются только из неактивных частиц A_2 . При электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда происходит разряд комплексов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, уже присутствующих в растворе и образующихся по реакции (6).

Константа скорости химической реакции ρ характеризует кинетику процесса замещения иона тиосульфата на молекулу воды во внутренней сфере тетраэдрического комплекса $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, если не изменяется координационное число 4, или процессов диссоциативного отщепления внутрисферных иона тиосульфата и молекулы воды и образование линейного комплекса, если координационное число становится равным 2.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что при электрохимическом восстановлении тиосульфатных комплексов серебра при избытке лиганда — ионов тиосульфата — электрохимически активным является комплекс $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, который и присутствует в растворе и образуется по реакции (6). Этот комплекс восстанавливается с присоединением 1 электрона (реакция (7)).

РЕЗЮМЕ. Методом обертового дискового электрода досліджено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ і $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ з розчинів, які містять $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і $21.3\text{—}89.0 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ Ag}^+$, рН 6.8 ± 0.2 . У розчинах зі співвідношенням $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3$ 1:22—1:47 зафіксована попередня хімічна реакція утворення електрохімічно активного комплексу $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ з $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Визначено значення константи рівноваги (1.12 ± 0.02) і константи швидкості ($3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) цієї реакції. У розчинах, де рівноважна концентрація $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ на 6—7 % перевищує концентрацію $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, граничні струми мають дифузійний характер. Визначено значення коефіцієнтів дифузії тиосульфатних комплексів срібла ($D=5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\cdot\text{c}^{-1}$).

SUMMARY. The electrochemical reduction of the silver thiosulfate complexes $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ and $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ from $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and $21.3\text{—}89.0 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ag}^+$ solutions has been studied by rotating disk electrode method. A preceding chemical reaction of formation of the electrochemically active complex $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ from $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ has been established in solutions with $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1:22\text{—}1:47$ ratio. The values of equilibrium constant (1.12 ± 0.02)

and rate constant ($3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) has been determined for this chemical reaction. The limiting current is of diffusion character in solutions where $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ equilibrium concentration exceeds by 6–7 percent the $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ concentration. The diffusion coefficient value of silver thiosulfate complexes ($D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) has been determined.

1. *Aylmore M.G., Muir D.M.* // Miner. Eng. -2001. -**14**, № 2. -P. 135–174.
2. *Shriveeraghavan S., Krishnan R.M., Natarajan S.R.* // Met. Finish. -1989. -**87**, № 6. -P. 115–117.
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. *Шваб Н.А., Гурьянова И.А., Омельчук А.А.* // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 1. -С. 86–89.
6. *Фомин А.В.* Общий курс фотографии. -М.: Легпромбытиздат, 1987.
7. *De Marco D., Bellomo A., DeRobertis A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1980. -**42**, № 4. -P. 599–609.
8. *Боос Г.А., Попель А.А.* // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2086–2090.
9. *Ginzburg G.* // Talanta. -1976. -**23**, № 2. -P. 149–152.
10. *Kalita G, Dass N. N., Mahiuddin S.* // Can. J. Chem. -1998. -**76**, № 12. -P. 1836–1843.
11. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.

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

Поступила 05.06.2008

УДК 544.18.143

В.В. Соловьев, Л.А. Черненко

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО СОСТАВА РАСПЛАВА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

На основании анализа результатов *ab initio*-расчета влияния катионного состава вольфраматсодержащего расплава на структурные особенности электрохимически активных частиц обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса. Обоснован приоритет одновременного переноса над последовательным для всех катионизированных форм вольфрамат-иона.

Теория и перспективы развития кинетики переноса электронов в окислительно-восстановительных реакциях различных типов представляют не только чисто теоретический, но и практический интерес. Так, положения теории Маркуса для гомогенных реакций, нашедшие экспериментальное подтверждение [1], позволили объяснить характерные особенности многих явлений, связанных с электронным переносом в живом организме (фотосинтез, клеточный метаболизм, тканевое дыхание и т.д.) и в различных областях прикладной физики (электропроводность полимеров, коррозия, хемилюминесценция, мембранное газоразделение и др.). Путем обобщения и перенесения результатов теории Маркуса на гетерогенные реакции Левичем, Догонадзе и Кузнецовым [1] была создана квантово-механическая теория электродных реакций для ионных расплавов, методологи-

ческие принципы которой позволяют более адекватно оценивать результаты тех или иных экспериментальных методов получения новых веществ с заданными свойствами. К числу таких методов следует отнести высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС), который осложняется отсутствием четких представлений о механизме многоэлектронных процессов восстановления различных ионных форм тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах, в том числе и в вольфрамат-(молибдат-)содержащих [2].

Вместе с тем при изучении электровосстановления различных ионных форм вольфрама был обнаружен шестиэлектронный обратимый перенос [3, 4], который интерпретировался авторами как протекающий в одну стадию. Данное утверждение основывалось на том, что поляризация таких систем даже со скоростями развертки потен-

© В.В. Соловьев, Л.А. Черненко, 2009