

Решение многих проблем в области теоретической и прикладной электрохимии связано с исследованием систем, содержащих комплексные ионы. Изучение таких систем позволяет выявить роль структурных факторов в механизме электродных реакций. Такая информация необходима для разработки новых технологических процессов нанесения металлопокрытий и установления способов управления столь сложными процессами, какими являются гетерогенные реакции разряда и ионизации комплексных ионов. Основная область использования сурьмы – покрытия гальваническими сплавами, в состав которых она входит. Низкая температура плавления сурьмы и ее сплавов, прочность, металлический блеск и экономичность делают их незаменимыми материалами для применения в наукоемком высокотехнологичном производстве. Добавления малых количеств сурьмы (до 5%) способствует возрастанию, например, износостойкости золотых покрытий в 15 раз. Ранее математическим моделированием экспериментальных данных, полученных методом рН-метрии, исследовано комплексообразование в системе $\text{Sb(III)}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ [1]. Рассчитаны константы существующих в растворе равновесий; получены диаграммы распределения комплексных ионов в зависимости от рН. Показано, что в цитратной системе образование димеров происходит уже при рН 3,0. Методом ИК-спектроскопии водных растворов совместно с теоретически рассчитанными ИК-спектрами лигандов определены способы координации сурьмы(III) с лимонной кислотой в зависимости от рН раствора [2]. В более поздних работах проанализировано комплексообразование непереходных элементов в водных растворах [3], периодичность в свойствах комплексных соединений [4].

Экспериментальная часть Для получения информации об электродных процессах, протекающих в системе $\text{Sb(III)} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$, были использованы методы циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода. Циклические вольтамперограммы снимали в растворе, содержащем (моль/л): $\text{C}(\text{SbCl}_3) = 2,5 \times 10^{-2}$, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1 \times 10^{-1}$, на фоне сульфата натрия (ионную силу растворов поддерживали равной 1,5). Выбор фонового электролита обусловлен тем, что он способствовал получению сурьмяных покрытий, хорошо сцепленных с основой. Для кинетических исследований использован аппаратный комплекс, состоящий из импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, блока преобразования и связи с персональным компьютером типа IBM-PC. В работе использован платиновый вращающийся дисковый электрод конструкции Института электрохимии АН РФ им. А.Н. Фрумкина, который покрывался электролитически сурьмой из цитратного электролита. Подготовка электрода велась по стандартной методике. Для приготовления исследуемых растворов использованы реактивы (“ч.д.а”): лимонная кислота и сульфат натрия, которые очищались от примесей перекристаллизацией из водного раствора. Концентрацию ионов сурьмы(III) определяли броматометрически. Обсуждение результатов На анодных ветвях циклических вольтамперограмм, снятых в

цитратных растворах различной кислотности (рис.1), наблюдается ток электроокисления сурьмы с четко выраженным максимумом, потенциал которого сдвигается в область отрицательных значений с увеличением pH раствора. Ход поляризационных кривых позволил сделать предположение об участии гидроксид-ионов в процессе электрорастворения сурьмы в слабокислой и слабощелочных растворах. Анализ зависимости в координатах E_p – pH показал, что в области pH 1,5...3,0 потенциал максимума тока не зависит от концентрации ионов водорода, а в интервале pH 6,0 – 7,5 наблюдается смещение потенциала максимума в область отрицательных значений. Угловой коэффициент $\Delta E/\Delta pH$ составил -0,083, и был использован для расчета числа гидроксид-ионов, участвующих в поверхностном комплексобразовании. Для определения лимитирующей стадии электродного процесса сняты анодные ветви циклических вольтамперограмм в зависимости от скорости развертки поляризующего напряжения при различных значениях pH, а также от концентрации лиганда при фиксированном значении pH. Рис. 1 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(SbCl_3) = 2,5 \times 10^{-2}$, $C(C_6H_8O_7) = 1 \times 10^{-1}$, $C(Na_2SO_4) = 5 \times 10^{-1}$; 1 - pH=1,5; 2 - pH=3,0; 3 - pH=6,0; 4 - pH=7,5 Рис. 2 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(SbCl_3) = 2,5 \times 10^{-2}$, $C(C_6H_8O_7) = 1 \times 10^{-1}$, $C(Na_2SO_4) = 5 \times 10^{-1}$; 1 - $v = 1 \times 10^{-2}$ В/с; 2 - $v = 2 \times 10^{-2}$ В/с; 3 - $v = 5 \times 10^{-2}$ В/с; 4 - $v = 1 \times 10^{-1}$ В/с; 5 - $v = 2 \times 10^{-1}$ В/с, pH = 1,5 На анодной ветви вольтамперограммы снятой для раствора, содержащего цитратные комплексы сурьмы(III) при pH 1,5, наблюдается один максимум тока при скорости развертки потенциала 10^{-2} В/с (рис.2). Увеличение скорости развертки поляризующего напряжения приводит к появлению слабо выраженной второй волны, при скорости развертки потенциала 2×10^{-1} В/с на вольтамперограмме наблюдается одна широкая волна. Смещение потенциала максимума тока с увеличением скорости развертки потенциала в область положительных значений потенциалов и значение производной $\Delta E/\Delta \lg v$, равное 0,11 В, указывает на необратимый характер электродного процесса. При увеличении концентрации цитрат-ионов в растворе до 0,15 моль/л потенциал максимума тока смещается в область положительных значений, а величина максимального тока возрастает. Отметим, что при данной концентрации лиганда раздвоение пика наблюдается при всех скоростях развертки потенциала. Значение производной $\Delta E/\Delta \lg v$ составляет 0,11 В, и оно практически мало отличается от значения, рассчитанного для процесса электрорастворения сурьмы в растворе с концентрацией цитрат-ионов 0,1 моль/л. Это позволяет сделать вывод о том, что содержание в электролите цитрат-ионов в изученном диапазоне концентраций не влияет на лимитирующую стадию электрорастворения сурьмы. Зависимость потенциала максимального тока электрорастворения сурьмы от концентрации цитрат-ионов указывает на их участие в электродном процессе. Для необратимого электродного процесса

справедливо уравнение: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Sb^{3+}]}{[Cit^{3-}]^x}$, где x - число лигандов, участвующих в поверхностном комплексообразовании; b_p - рассчитывали из наклона зависимости $E/\lg v$.

Уравнение позволяет определить число цитрат-ионов, участвующих в электродном процессе. Значения $E/\lg Citr$ приведены в табл. 1. Анодные поляризационные кривые электрорастворения сурьмы в цитратных растворах при pH 3,0 сохраняют не только свою форму, но и тенденцию к изменению потенциала максимального тока как с увеличением скорости развертки потенциала (рис.3), так и с ростом концентрации цитрат-ионов в растворе (рис.4). Рис. 3 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(SbCl_3) = 2,5 \times 10^{-2}$, $C(C_6H_8O_7) = 1 \times 10^{-1}$, $C(Na_2SO_4) = 5 \times 10^{-1}$; ; 1 - $v = 1 \times 10^{-2}$ В/с; 2 - $v = 2 \times 10^{-2}$ В/с; 3 - $v = 5 \times 10^{-2}$ В/с; 4 - $v = 1 \times 10^{-1}$ В/с; pH = 3 Рис. 4 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(SbCl_3) = 2,5 \times 10^{-2}$, $C(C_6H_8O_7) = 1,5 \times 10^{-1}$, $C(Na_2SO_4) = 5 \times 10^{-1}$; ; pH= 3.0; v : (В/с): 1 - 1×10^{-2} ; 2 - 2×10^{-2} ; 3 - 5×10^{-2} ; 4 - 1×10^{-1}

Кинетические параметры анодного процесса электрорастворения сурьмы в растворах при pH 1,5 и 3,0 с различным соотношением концентраций металл-лиганд представлены в таблице 1. Таблица 1 - Кинетические параметры процесса электрорастворения сурьмы в цитратных растворах pH CCitr, моль/л

j_{p1} , мА/см ²	E_{p1} , В	j_{p2} , мА/см ²	E_{p2} , В	$E/\lg v$	$E/\lg Cit$
1,5	0,10	15,1	0,265	13,8	0,33
0,10	0,27	0,15	19,0	0,34	0,11
3,0	0,10	13,2	0,265	0,11	0,27
0,15	15,0	0,31	13,0	0,38	0,10

На анодных ветвях вольтамперограмм наблюдается ток электроокисления сурьмы с четко выраженным максимумом. Анализ зависимости в координатах E_p - pH показал, что в области pH 1,5...3,0 потенциал максимума тока не зависит от концентрации ионов водорода. Значение b_p , рассчитанное из $E/\lg v$, составляет 0,5. Сделан вывод, что процесс ионизации сурьмы в цитратных растворах протекает стадийно, причем отщепление первого электрона является замедленной стадией. Показано, что в нейтральной среде в ионизации сурьмы непосредственное участие принимает один гидроксид-ион. Наряду с гидроксид-ионами независимо от кислотности раствора в электроокислении сурьмы участвуют также цитрат-ионы.