

Т. П. Петрова, Е. Е. Стародубец, А. М. Шапник

ВЛИЯНИЕ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА (III)

Ключевые слова: электрохимические процессы, электровосстановление, висмут, тиосульфат-ионы, комплексообразование, этилендиаминтетраацетатные комплексы, вольтамперометрия.

Исследовано влияние концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,005...0,25 М) и предварительной выдержки висмутового электрода в растворах 0,5 М Na_2S и 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на электровосстановление этилендиаминтетраацетатных комплексов висмута (III) при pH 6,0. Установлено, что все перечисленные факторы уменьшают перенапряжение катодной реакции. Показано, что увеличение скорости электродного процесса при малой концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,005 М) связано с поверхностным комплексообразованием, а при больших – с образованием в объеме раствора комплексов с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$.

Key words: electrochemical processes, electroreduction, bismuth, thiosulfate-ions, ethylenediaminetetraacetate complexes, voltammetry.

It was studied the influence of concentration $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,005...0,25 M) and the exposition time of a bismuth electrode in 0,5 M Na_2S and 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ for the electroreduction of bismuth (III) ethylenediaminetetraacetate complexes at pH 6,0. It was established that these factors reduce the overpotential of cathode reaction. It is shown that the increase of the electrode process rate is associated with the surface complexation at low concentrations of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,005 M), and with the formation of the mixed ligand complex $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ in the solution bulk at large concentrations of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Растворы, содержащие этилендиаминтетрауксусную кислоту и ее соли, используются для осаждения висмута различной морфологии с размером частиц от нано- до микрометра [1,2], а также сплавов висмута с различными металлами [3]. Введение второго лиганда в раствор может привести как к изменению функциональных свойств получаемых тонких висмутовых пленок [4], так и формированию принципиально новых структур. В последние годы $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ совместно с тиосульфатом натрия или триацетамидом применяется при синтезе наноструктур Bi_2S_3 [5,6], проявляющих полупроводниковые свойства.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности электродного процесса разряда этилендиаминтетраацетатных комплексов Bi(III) в водных нитратных растворах в присутствии тиосульфат-ионов при pH 6,0.

Все экспериментальные результаты получены методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Вольтамперограммы (ВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro MF в трех-электродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. В качестве записывающего устройства использовали персональный компьютер типа IBM-Р. Рабочий электрод – поликристаллический медный стержень с рабочей площадью 0,28 см², запаянный в тefлоновую обойму, на который осаждали висмут. Перед снятием вольтамперограммы медный электрод шлифовали на абразивной бумаге с размером зерна 00 до появления блестящей поверхности, промывали в проточной воде, обезжиривали порошком венской извести, затем многократно промывали дистиллированной и бидистиллированной водой и активировали в растворе серной кислоты. Висмут осаждали из раствора, содержащего 0,1 М $\text{Bi(ClO}_4)_3$ и 1,4 М HClO_4 , при плотности тока 6 мА/см² в течение 15 минут при интенсивном перемешивании. Затем электрод

промывали бидистиллированной водой и выдерживали в исследуемом растворе до установления устойчивого значения потенциала, измеряемого относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Электрохимические исследования проводили в естественно аэрируемых растворах при температуре 20 ± 0,2°C.

Растворы готовили на бидистиллированной воде, используя реактивы: Bi_2O_3 ("х.ч."); HClO_4 ("х.ч."); тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ("ч.д.а."), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ в виде стандарт-титра, перекристаллизованный NaNO_3 ("ч.д.а."). Раствор перхлората висмута (III) готовили растворением навески оксида висмута (III) в хлорной кислоте при нагревании. Исследование проводили на фоне 0,5 М NaNO_3 при pH 6,0. Измерения кислотности электролитов проводили с точностью ±0,05 единиц pH на приборе pH-150M со стеклянным электродом ЭС-10601/7, предварительно отградуированным по стандартным буферным растворам. Кислотность растворов доводили до требуемого значения, используя растворы HNO_3 (фиксанал) и NaOH ("х.ч.").

В водных растворах, содержащих ионы Bi(III) и этилендиаминтетрауксусную кислоту H_4Edta или динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$, в зависимости от pH среды формируются комплексы различного состава: нормальный комплекс $[\text{BiEdta}]^-$, протонированный комплекс $[\text{BiHEdta}]$ и комплекс с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaOH}]^{2-}$ [7, 8]. Нормальный комплекс висмута мало подвержен гидролизу. Он существует в растворе в довольно широком интервале pH 2...10 и отличается высокой устойчивостью: $\lg K_{\text{ML}} = 27,8$ (20°C, $\mu = 0,1$). В сильнощелочной области образуется гидроксокомплекс $[\text{BiEdta(OH)}]^{2-}$. Формирование протонированного этилендиаминтетраацетатного комплекса висмута $[\text{BiHEdta}]$ происходит

только при очень низких значениях pH [8]. В данной работе все исследования проведены при pH 6,0, при котором, как следует из литературных данных, в растворе формируется только один вид комплексов – $[\text{BiEdta}]^-$. При добавлении тиосульфата натрия в раствор, содержащий этилендиаминтетраацетатный комплекс Bi(III) , при pH 6,0 возможно образование комплекса с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ [9].

Во всех исследованных растворах концентрация хлората висмута поддерживалась постоянной и равной 0,01 M; соотношение концентраций $C_{\text{Bi(III)}} : C_{\text{Edta}}$ составляло 1 : 2, а концентрация тиосульфата натрия изменялась от 0,005 M до 0,25 M.

На рис. 1 приведены катодные вольтамперограммы растворов с различной концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

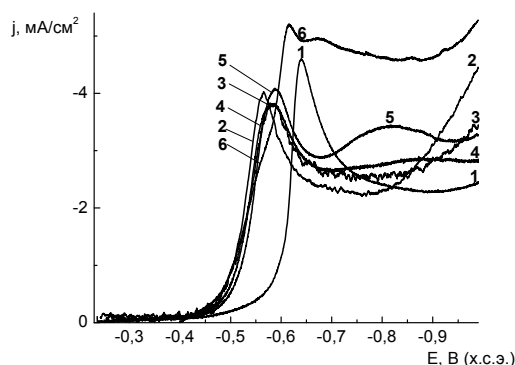


Рис. 1 — Катодные вольтамперограммы растворов, M: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ — 0,01; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ — 0,02; NaNO_3 — 0,5 при переменной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, M: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,05; 5 — 0,1; 6 — 0,25. $V = 0,02$ В/с

Как следует из рисунка 1, разряд этилендиаминтетраацетатных комплексов Bi(III) в широкой области потенциалов протекает с незначительной скоростью (ВА 1). Начиная с $E \approx 0,58$ В скорость восстановления возрастает, и на вольтамперограмме наблюдается резкий пик тока. Уменьшение величины тока после потенциала пика обусловлено падением концентрации электрохимически активных ионов Bi(III) , которое приводит к уменьшению градиента концентрации и величины наблюдаемого тока. При добавлении в раствор 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ скорость процесса возрастает, и восходящая ветвь вольтамперограммы смещается в область менее отрицательных потенциалов (ВА 2). Дальнейшее увеличение концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до 0,1 M не влияет на профиль вольтамперограммы, и он практически остается без изменений. При концентрации 0,25 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ наблюдается изменение хода ВА, и на ней после восходящей ветви в широкой области потенциалов фиксируется предельный ток, величина которого в 1,3...1,7 раза больше предельного тока в растворах с меньшей концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что объемный состав раствора практически не влияет на восходящую ветвь вольтамперограмм (ВА 2-4). Ионный состав растворов при этом значительно отличается: ВА 2 соответствует раствору, в котором формируются этилендиамин-

тетраацетатные комплексы Bi(III) , а ВА 4 отвечает раствору, в котором формируются комплексы с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$. Однако, и в том, и другом случае мы наблюдаем примерно одинаковое ускорение электродного процесса, независимое от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе.

Увеличение скорости электродного процесса при концентрации 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, недостаточной для объемного образования комплексов с разнородными лигандами, можно объяснить адсорбцией тиосульфат-ионов на поверхности висмута и формированием переходного состояния: поверхность электрода — адсорбированная частица — восстанавливающийся комплекс. Тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или SO_3S^{2-} содержит серу в двух различных степенях окисления: -2 и +6. Можно предположить, что через атом серы в степени окисления -2 тиосульфат-ион образует химическую связь с поверхностным атомом висмута, в то время как через один из трех атомов кислорода он образует координативную связь с ионом Bi(III) этилендиаминтетраацетатного комплекса, то есть SO_3S^{2-} -ион выполняет роль своеобразного «мостика» в электронном переносе с электрода на разряжающийся комплексный ион. Так как потенциал нулевого заряда висмута составляет -0,4 В (н.в.э.) [10], и поверхность висмутового электрода, начиная от стационарного электродного потенциала вплоть до потенциала пика, заряжена положительно, то $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -анион адсорбируется на поверхности металла. Имеющиеся литературные данные подтверждают адсорбцию лиганда $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и комплекса $[\text{AgS}_2\text{O}_3]$ на поверхности серебра, которая была установлена методом усиленной поверхностной Рамановской спектроскопии (SERS) при исследовании электровосстановления тиосульфатных комплексов серебра [11].

Подтверждением определяющей роли адсорбции тиосульфат-ионов в катодном процессе является вид вольтамперограмм, приведенных на рис. 2, где ВА 1 соответствует электровосстановлению этилендиаминтетраацетатных комплексов Bi(III) , ВА 2 — электровосстановлению этилендиаминтетраацетатных комплексов Bi(III) в присутствии 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а для ВА 3 и 4 висмутовый электрод предварительно выдерживали в 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, промывали бидистиллированной водой и только после этого записывали вольтамперограммы в растворе, содержащем этилендиаминтетраацетатные комплексы Bi(III) .

Как следует из рис. 2, добавление в исследуемый раствор 0,005 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и предварительная выдержка электрода в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приводят к одинаковому результату — ускорению электровосстановления этилендиаминтетраацетатных комплексов Bi(III) .

Аналогичные результаты получаются, если висмутовый электрод выдержать несколько минут в 0,5 M растворе Na_2S , затем промыть бидистиллированной водой и записать вольтамперограмму в исследуемом растворе (рис. 3). Как следует из рис. 3, сульфид-ионы ускоряют электродный процесс. Полученные данные еще раз показывают, что электронным мостиком, облегчающим перенос элек-

трона, является сульфид-ион, и именно он катализирует процесс электровосстановления ионов Bi(III) .

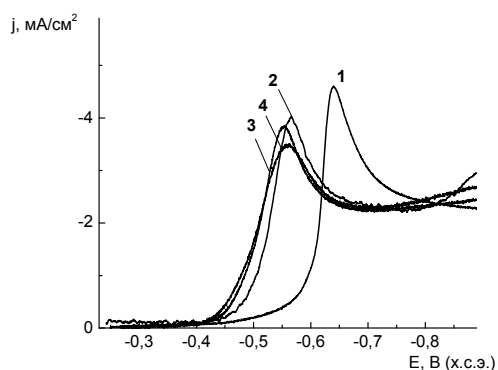


Рис. 2 – Катодные вольтамперограммы раствора, $\text{M: Bi(ClO}_4)_3 - 0,01; \text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} - 0,02; \text{NaNO}_3 - 0,5$: 1 – без дополнительных условий; 2 – при добавлении в раствор $0,005 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 3 и 4 – после выдержки висмутового электрода в растворе $0,1 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 5 мин и 30 мин соответственно. $V = 0,02 \text{ В/с}$

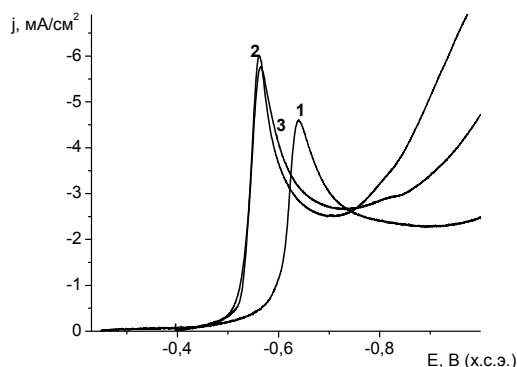


Рис. 3 – Катодные вольтамперограммы раствора, $\text{M: Bi(ClO}_4)_3 - 0,01; \text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} - 0,02; \text{NaNO}_3 - 0,5$. Выдержка висмутового электрода в $0,5 \text{ M}$ растворе Na_2S : 1 – 0 мин; 2 – 5 мин; 3 – 15 мин. $V=0,02 \text{ В/с}$

Каталитическое влияние хемосорбированных сульфид-ионов на электроосаждение золота было установлено в работе [12]. Введение сульфида натрия в кислые растворы тиокарбамида приводит к уменьшению перенапряжения реакции восстановления золота и увеличению скорости процесса. По мнению авторов [12], электрохимически активные тиокарбамидные комплексы золота адсорбируются на места, занятые адсорбированными сульфид-ионами, которые служат мостиками переноса электронов, и скорость электродного процесса возрастает. Предлагаемая версия электронного мостика сульфид-иона не противоречит концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [13]. Жесткие основания (лиганды) предпочтительнее взаимодействуют с жесткими кислотами (ионы металла класса «а»), а мягкие основания – с мягкими кислотами (ионы металла класса «б»). В этой классификации сульфид-ион относится к мягким основаниям. Ионы Bi(III) в этой классификации занимают промежуточное положение: их нельзя строго отнести ни к жестким, ни

к мягким кислотам. Однако, как показывают экспериментальные данные [14,15], серосодержащие лиганды адсорбируются на висмуте через атом серы.

В растворе, содержащем $0,01 \text{ M Bi(ClO}_4)_3$, $0,02 \text{ M Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$, при концентрации тиосульфат-ионов $0,05 \text{ M}$ возникают условия для формирования комплексов с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$. В этом комплексе тиосульфат-ион координируется с ионом висмута (III) через атом кислорода [16], и комплексная частица, диффундируя к электроду, образует с поверхностными атомами висмута связь через атом серы. То есть в данном случае тиосульфат-ион, находясь во внутренней координационной сфере комплекса, может служить электронным мостиком между ионом Bi(III) и поверхностью висмута и облегчать перенос электрона с катода на восстанавливаемый комплекс.

Как отмечалось ранее, с увеличением концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до $0,25 \text{ M}$ (рис. 1, ВА 6) скорость электродного процесса при потенциалах, отрицательнее $-0,6 \text{ В}$, значительно возрастает. Очевидно, что в этом случае, наряду с комплексами Bi(III) , электрохимически активными частицами в катодном процессе являются также и тиосульфат-ионы. Механизм электровосстановления тиосульфат-ионов подробно рассмотрен в работе [17].

Для установления природы тока пика j_p вольтамперограмм в растворах с постоянной концентрацией ионов Bi(III) и $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta}$ и переменной концентрацией тиосульфат-ионов ($5 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) записаны серии ВА при различной скорости наложения потенциалов (рис. не приводится). Было установлено, что зависимость $j_p - V^{1/2}$ имеет линейный характер и, очевидно, что электродный процесс контролируется скоростью массопереноса или переноса заряда. На рис. 4 приведены зависимости $j_p/V^{1/2}$ от V для раствора, не содержащего тиосульфат-ионов (1), и двух растворов с различной концентрацией $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионов: $0,005 \text{ M}$ (2) – недостаточной для объемного комплексообразования, и $0,05 \text{ M}$ (3), при которой формируются комплексы с разнородными лигандами. На рис. 4 видно, что для раствора с минимальной концентрацией $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ параметр $j_p/V^{1/2}$ возрастает с увеличением скорости развертки потенциала, что является характеристическим критерием адсорбции вещества, участвующего в электродном процессе [18], и еще одним доказательством адсорбции тиосульфат-ионов.

Для растворов, содержащих этилендиамин-тетраацетатные комплексы Bi(III) или комплексы с разнородными лигандами, параметр $j_p/V^{1/2}$ практически не зависит от V , что указывает на непосредственный разряд комплексов, не осложненный замедленной предшествующей химической реакцией. На основании этого, используя экспериментальные данные и уравнение Делакса для необратимых и квазиобратимых процессов [19], был рассчитан коэффициент диффузии ионов висмута (III). При $C(\text{Bi(ClO}_4)_3) = 0,01 \text{ M}$, $\alpha_n = 0,5$ и $V = 0,02 \dots 0,2 \text{ В/с}$ его значения составляют $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для $[\text{BiEdta}]^-$ и $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$.

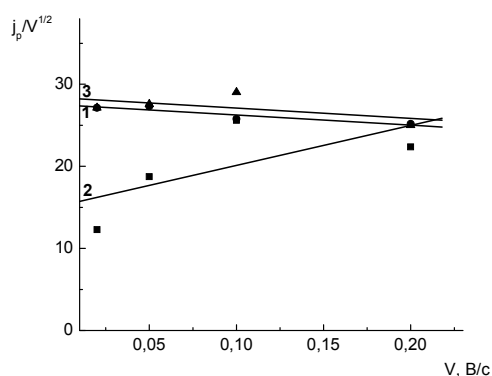


Рис. 4 – Зависимость $j_p/V^{1/2} - V$. Состав раствора, (М): $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0,01$; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} - 0,02$; $\text{NaNO}_3 - 0,5$ при переменной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,05

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Введение в раствор 0,005...0,25 М тиосульфат-ионов приводит к ускорению процесса электровосстановления этилендиаминтетраацетатных комплексов $\text{Bi}(\text{III})$, скорость которого слабо зависит от концентрации добавки.

2. Предварительная выдержка висмутового электрода в 0,5 М Na_2S или 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ уменьшает перенапряжение реакции электровосстановления комплексов $[\text{BiEdta}]^-$.

3. Увеличение скорости электродного процесса при малой концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, недостаточной для объемного образования комплексов с разнородными лигандами, связано с поверхностным комплексообразованием, а при больших концентрациях – с образованием в объеме раствора комплексов с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$. Определяющим фактором в ускорении электродного процесса является наличие в тиосульфат-ионе серы в степени окисления -2, которая является своеобразным «мостиком» в переносе заряда с электрода на разряжающийся комплексный ион.

4. Разряд комплекса с разнородными лигандами $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$ не осложнен протеканием замедленной предшествующей химической реакцией. Коэффициенты диффузии комплексов составляют $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для $[\text{BiEdta}]^-$ и $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для $[\text{BiEdtaS}_2\text{O}_3]^{3-}$.

Литература

1. S. Jiang, Y. Huang, F. Luo, *Inorg. Chem. Comm.*, **6**, 781-785 (2003);
2. S. Holvoet, P. Horny, S. Turgeon, *Electrochem. Acta.*, **55**, 1042-1050 (2010);
3. В.В. Поветкин, Т.Г. Шиблева, *Защита металлов*, **42**, 5, 557-560 (2006);
4. V. V. Povetkin, T. G. Shibleva, *Protection of Metals*, **42**, 516-519 (2006);
5. Т.П. Петрова, К.В. Зеленецкая, И.Ф. Рахматуллина, М.С. Шапник, *Защита металлов*, **42**, 4, 393-398 (2006);
6. T.P. Petrova, K.V. Zelenetskaya, I.F. Rakhmatullina, M.S. Shapnik, *Protection of Metals*, **42**, 359-364 (2006);
7. J.M. Zhu., K. Yang, J.J. Zhu et al., *Optical Materials*, **23**, 89-92 (2003);
8. C.D. Lokhandea, B.R. Sankapala, R.S. Manea et al, *Applied Surface Science Letters*, **187**, 108-115 (2002);
9. А.Е. Мартелл, Р.М. Смит, *Critical Stability Constants*, N. Y.: in 5 v, London: Plenum Press, 1982. 5 v.
10. А.А. Седова, Л.Н. Симонова, Н.В. Мельчакова, Ж. неорг. химии, **30**, 6, 1412-1415 (1985).
11. С.Д. Ершова, А.Я. Фридман, Н.М. Дятлова и др., *Ж. неорг. химии*, **27**, 10, 2510-2514 (1982);
12. А.Н. Фрумкин, *Потенциалы нулевого заряда*. Наука, Москва, 1982. 259 с.;
13. A. Hubin, D. Gonnissen, W. Simons et al., *J. Electroanal. Chem.*, **600**, 142-150 (2007);
14. Р.Ю. Бек, О.Н. Шевцова, Л.И. Шураева, *Электрохимия*, **46**, 5, 616-622 (2010);
15. Yu. Bek, O.N. Shevtsova, L.I. Shuraeva, *Russian Journal of Electrochemistry*, **46**, 581-587 (2010);
16. Ф. Басоло, Р. Пирсон, *Механизмы неорганических реакций*. Мир, Москва, 1971. 592 с.;
17. F. Basolo, R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution*, 2nd Revised edition (Sep 1967). John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1967. 715 pp.;
18. К.К. Кольк, М.А. Сальве, У.В. Пальм, *Электрохимия*, **8**, 10, 1533-1566 (1972);
19. У.В. Пальм, Ю.И. Эрлих, Т.Э. Эрлих, *Электрохимия*, **10**, 8, 1180-1184 (1974);
20. С.В. Борисевич, Т.П. Петрова, Е.Е. Стародубец, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 17, 16-19 (2013);
21. Н.А. Шваб, В.Д. Литовченко, Л.М. Рудковская, *Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии*, **80**, 11, 1826-1829 (2007);
22. А.М. Бонд, *Полярографические методы в аналитической химии*. Химия, Москва, 1983. 328 с.;
23. З. Галюс, *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир, 1974. 552 с.

© Т. П. Петрова – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, tpetrova45@inbox.ru; Е. Е. Стародубец – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, estarodubets@yandex.ru; А. М. Шапник – канд. хим. наук, инж. той же кафедры, manushya@inbox.ru.

© Т. П. Petrova - PhD candidate (Chemistry), Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry KNRTU, tpetrova45@inbox.ru; Е. Е. Starodubets - PhD candidate (Chemistry), Associate Professor of the same Department, estarodubets@yandex.ru; А. М. Shapnik - PhD candidate (Chemistry), engineer of the same Department, manushya@inbox.ru.