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 Na2H2Edta совместно с тиосульфатом натрия или триацетамидом применяется при синтезе наноструктур Bi2S3 [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 трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. В качестве записывающего устройства использовали персональный компьютер типа IBM-P. Рабочий электрод - поликристаллический медный стержень с рабочей поверхностью 0,28 см2, запаянный в тефлоновую 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 Bi(ClO4)3 и 1,4 М HClO4, 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 ± 0,20С. Растворы готовили на бидистиллированной воде, используя реактивы: Bi2O3 ("х.ч."); HClO4 ("х.ч."); тиосульфат натрия Na2S2O3 ("ч.д.а."), динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na2H2Edta в виде стандарт-титра, перекристаллизованный NaNO3 ("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 NaNO3 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 HNO3 (фиксанал) и NaOH ("х.ч."). В водных растворах, содержащих ионы Bi(III) и

этилендиаминтетрауксусную кислоту H4Edta или динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты Na2H2Edta, в зависимости от pH среды формируются комплексы различного состава: нормальный комплекс [BiEdta]-, протонированный комплекс [BiHEdta] и комплекс с разнородными лигандами [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 KML = 27,8 (20°C, μ = 0,1). В сильнощелочной области образуется гидроксокомплекс [BiEdta(OH)]2-. Формирование протонированного этилендиаминтетраацетатного комплекса висмута [BiHEedta] 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 - [BiEdta]-. При добавлении тиосульфата натрия в раствор, содержащий этилендиаминтетраацетатный комплекс Bi(III), при pH 6,0 возможно образование комплекса с разнородными лигандами [BiEdtaS2O3]3- [9]. Во всех исследованных растворах концентрация хлората висмута поддерживалась постоянной и равной 0,01 М; соотношение концентраций CBi(III) : CEdta составляло 1 : 2, а концентрация тиосульфата натрия изменялась от 0,005 М до 0,25 М. На рис. 1 приведены катодные вольтамперограммы растворов с различной концентрацией Na2S2O3. Рис. 1 - Катодные вольтамперограммы растворов, М: Bi(ClO4)3 - 0,01; Na2H2Edta - 0,02; NaNO3 - 0,5 при переменной концентрации Na2S2O3, М: 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 ≈ 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 М Na2S2O3 скорость процесса возрастает, и восходящая ветвь вольтамперограммы смещается в область менее отрицательных потенциалов (ВА 2). Дальнейшее увеличение концентрации Na2S2O3 до 0,1 М не влияет на профиль вольтамперограммы, и он практически остается без изменений. При концентрации 0,25 М Na2S2O3 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 Na2S2O3. 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 этилендиаминтетраацетатные комплексы Bi(III), а ВА 4 отвечает раствору, в котором формируются комплексы с разнородными лигандами

[BiEdtaS2O3]3-. Однако, и в том, и другом случае мы наблюдаем примерно одинаковое ускорение электродного процесса, независимое от концентрации Na2S2O3 в растворе. Увеличение скорости электродного процесса при концентрации 0,005 М Na2S2O3, 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 S2O32- или SO3S2- 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 SO3S2--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 S2O32--анион адсорбируется на поверхности металла. Имеющиеся литературные данные подтверждают адсорбцию лиганда S2O32- и комплекса [AgS2O3]- 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 М Na2S2O3, а для ВА 3 и 4 висмутовый электрод предварительно выдерживали в 0,1 М Na2S2O3, 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 М Na2S2O3 и предварительная выдержка электрода в растворе Na2S2O3 приводят к одинаковому результату - ускорению электровосстановления этилендиаминтетраацетатных комплексов Bi(III). Аналогичные результаты получаются, если висмутовый электрод выдержать несколько минут в 0,5 М растворе Na2S, 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 электрона, является сульфид-ион, и именно он катализирует процесс электровосстановления ионов Bi(III). Рис. 2 - Катодные вольтамперограммы

раствора, М: $Bi(ClO_4)_3$ - 0,01; Na_2H_2Edta - 0,02; $NaNO_3$ - 0,5: 1 - без дополнительных условий; 2 - при добавлении в раствор 0,005 М $Na_2S_2O_3$; 3 и 4 - после выдержки висмутового электрода в растворе 0,1 М $Na_2S_2O_3$ в течение 5 мин и 30 мин соответственно. V = 0,02 В/с Рис. 3 - Катодные вольтамперограммы раствора, М: $Bi(ClO_4)_3$ - 0,01; Na_2H_2Edta - 0,02; $NaNO_3$ - 0,5. Выдержка висмутового электрода в 0,5 М растворе Na_2S: 1 - 0 мин; 2 - 5 мин; 3 - 15 мин. V=0,02 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 М $Bi(ClO_4)_3$, 0,02 М Na_2H_2Edta, при концентрации тиосульфат-ионов 0,05 М возникают условия для формирования комплексов с разнородными лигандами $[BiEdtaS_2O_3]^{3-}$. 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 и 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 $Na_2S_2O_3$ до 0,25 М (рис. 1, ВА 6) скорость электродного процесса при потенциалах, отрицательнее -0,6 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 jp вольтамперограмм в растворах с постоянной концентрацией ионов Bi(III) и Na_2H_2Edta и переменной концентрацией тиосульфат-ионов ($5 \cdot 10^{-3}...1 \cdot 10^{-1}$ М) записаны серии ВА при различной скорости наложения потенциалов (рис. не приводится). Было установлено, что зависимость jp - $V^{1/2}$ имеет линейный

характер и, очевидно, что электродный процесс контролируется скоростью массопереноса или переноса заряда. На рис. 4 приведены зависимости jp/V1/2 от V для раствора, не содержащего тиосульфат-ионов (1), и двух растворов с различной концентрацией S2O32--ионов: 0,005 М (2) - недостаточной для объемного комплексообразования, и 0,05 М (3), при которой формируются комплексы с разнородными лигандами. На рис. 4 видно, что для раствора с минимальной концентрацией Na2S2O3 параметр jp/V1/2 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 этилендиаминтетраацетатные комплексы Bi(III) или комплексы с разнородными лигандами, параметр jp/V1/2 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 Делахея для необратимых и квазиобратимых процессов [19], был рассчитан коэффициент диффузии ионов висмута (III). При C(Bi(ClO4)3) = 0,01 М, αnα = 0,5 и V = 0,02...0,2 В/с его значения составляют 2,5×10-5 см2/с для [BiEdta]- и 1.8×10-5 см2/с для [BiEdtaS2O3]3-. Рис. 4 - Зависимость jp/V1/2 - V. Состав раствора, (М): Bi(ClO4)3 - 0,01; Na2H2Edta - 0,02; NaNO3 - 0,5 при переменной концентрации Na2S2O3, 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 Bi(III), скорость которого слабо зависит от концентрации добавки. 2. Предварительная выдержка висмутового электрода в 0,5 М Na2S или 0,1 М Na2S2O3 уменьшает перенапряжение реакции электровосстановления комплексов [BiEdta]-. 3. Увеличение скорости электродного процесса при малой концентрации Na2S2O3, 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 [BiEdtaS2O3]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 [BiEdtaS2O3]3- не осложнен протеканием замедленной предшествующей химической реакцией. Коэффициенты диффузии комплексов составляют 2,5×10-5 см2/с для [BiEdta]- и 1.8×10-5 см2/с для [BiEdtaS2O3]3-.