

*О.Л. СМІРНОВА*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

*Ю.Л. КУТЕНКО*, студ., НТУ «ХПІ»,

*Е.С. ЛАЗАРЕНКО*, студ., НТУ «ХПІ»

## **АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ**

В работе рассмотрены процессы электрохимического растворения меди, серебра и золота в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование комплексных соединений металлов, изучены основные кинетические закономерности анодных процессов, показано влияние органических веществ на скорость растворения металлов.

**Ключевые слова:** анод, растворение, медь, серебро, золото, тиокарбамид, цитратная кислота, потенциал, плотность тока.

В научно-технической и популярной литературе уделяется большое внимание металлам подгруппы меди – Cu, Ag и Au благодаря их уникальным свойствам – физическим, химическим, электрокаталитическим, декоративным, биологическим. Применение меди, серебра и золота можно отнести ко всем областям профессиональной деятельности: к технике, медицине, косметологии, художественно-прикладному искусству.

Что касается электрохимии, то с практической точки зрения наибольший интерес представляет поведение этих металлов в цианидных растворах, например, в гидрометаллургических процессах, в гальванотехнике. Однако растворы цианидов отличаются высокой токсичностью и не способствуют широкому применению указанных металлов в эко-биотехнологиях.

Альтернативой цианидным растворам являются растворы тиокарбамида, в которых медь, серебро и золото также образуют комплексные соединения. Несмотря на то, что тенденция к разработке новых нетоксичных электролитов была достаточно актуальна в течение последних десятилетий, электрохимические процессы на металлах подгруппы меди в тиокарбамидных растворах изучались недостаточно широко и ограничивались вопросами переработки рудных концентратов [1].

Целью данной работы было изучение кинетики анодных реакций, протекающих на меди, серебре и золоте в растворах тиокарбамида в присутствии

© О.Л. Смирнова, Ю.Л. Кутенко, Е.С. Лазаренко, 2013

цитратной кислоты, а также сравнительный анализ поведения этих металлов в тикарбамидно-цитратных растворах. Введение в электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а её общеизвестное активное биологическое действие позволяет расширить диапазон практического использования изучаемых электрохимических процессов.

### **Методика проведения эксперимента.**

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2, в которой анодное и катодное пространства разделяются пористой мембраной. В качестве электрода сравнения использовали хлоридно-серебряный электрод. Полученные значения электродных потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служил плоский платиновый электрод (марка Пл 99,9) с поверхностью  $2 \text{ см}^2$ . Рабочие электроды из чистой меди (марка ММ), серебра (марка Ср 999,9) и золота (марка Зл 999,9) представляли собой элементы проволоки диаметром 0,15 см с рабочей поверхностью  $0,5 \text{ см}^2$ . Непосредственно перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжиривали и химически активировали в стандартных растворах.

Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Изменения тока и напряжения фиксировали на самопишущем приборе ЛКД-4. Величину силы электрического тока соотносили с рабочей площадью геометрической поверхности исследуемого образца металла.

### **Результаты эксперимента и их обсуждение.**

Известно, что в растворах тиокарбамида металлы подгруппы меди образуют достаточно устойчивые комплексные соединения (табл.). Тиокарбамид является хорошим восстановителем и комплексообразующим реагентом для иона меди (II). В избытке реагента ионы меди (II) восстанавливаются до ионов меди (I), дающих прочные комплексные соединения. Цитратная кислота образует с Cu (II) различные комплексы в зависимости от pH среды. В кислой среде комплексообразование идет по карбоксильным группам.

Серебро также образует комплексы с тиокарбамидом и цитратной кислотой, причем в первом случае образуются комплексы катионного типа, а во втором – анионного. Для золота известно существование тиокарбамидных комплексов, в которых золото одновалентно. Это объясняется тем, что трехвалентное золото восстанавливается до металла лигандами, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже 0,6 В, а для тиокарбамида окис-

лительно-восстановительный потенциал Au (III) составляет 0,42 В.

Таблица – Комплексные соединения меди, серебра, золота и их константы нестойкости ( $K_n$ ) в растворах тиокарбамида и цитратной кислоты [2 – 5]

Металл	Тиокарбамид		Цитратная кислота	
	Комплекс	$K_n$	Комплекс	$K_n$
Cu(I)	[Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup> [Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> [Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	—	—	—
Cu(II)	[Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }] <sup>2+</sup> [Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> [Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> [Cu{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	10 <sup>-9</sup> 2·10 <sup>-11</sup> 3,2·10 <sup>-13</sup> 4·10 <sup>-15</sup>	[Cu(H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )(H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )] [Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> [Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> )] <sup>3+</sup> [Cu <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> )(HC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> )] <sup>3+</sup>	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-5,8</sup> 10 <sup>-5,07</sup> 10 <sup>-10,8</sup>
Ag(I)	[Ag{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	10 <sup>-13,05</sup>	[Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )] <sup>-</sup> [Ag <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>5-</sup>	10 <sup>-7,1</sup> 10 <sup>-9,9</sup>
Au(I)	[Au{SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	3,2·10 <sup>-26</sup>	—	—

Поэтому при анодной поляризации указанных металлов в нейтральных и кислых тиокарбамидных растворах наблюдается их электрохимическое растворение, в котором важную роль играет состав применяющегося электролита и концентрация его компонентов.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные зависимости, снятые на медном, серебряном и золотом электродах в водных растворах тиокарбамида (кр. 1, 3, 5) и в смеси тиокарбамида и цитратной кислоты (кр. 2, 4, 6).

Следует отметить, что стационарный потенциал меди в 0,1 молярном растворе цитратной кислоты (рН = 2,5) равен 0,161 В. Анодная поляризация электрода в интервале потенциалов до 2 В не вызывает ионизации меди, что выражается в отсутствии роста анодного тока. Это говорит о том, что электрохимического растворения меди в растворе цитратной кислоты указанной концентрации не происходит.

В 0,1 молярном растворе тиокарбамида (рН = 5,5) смещение потенциала меди от стационарного значения –0,295 В сопровождается незначительным переходом меди в раствор и малыми плотностями тока (0,1 – 0,3 мА/см<sup>2</sup>), т.е. активного растворения меди в данном случае (кр. 1) не наблюдается. Однако присутствие в растворе одновременно и цитратной кислоты, и тиокарбамида (рН = 2,5) резко изменяет характер поляризационной кривой растворения меди (кр. 2). Регистрируемый стационарный потенциал медного электрода равен –0,3 В. Смещение потенциала электрода под током приводит к плавному

увеличению плотности тока. При потенциале +0,7 В достигается предельная анодная плотность тока, равная  $3,5 \text{ mA/cm}^2$ . При дальнейшей поляризации электрода анодная плотность тока снова растёт. Перегиб кривой свидетельствует об изменении характера анодного процесса и смене протекающих электрохимических реакций. Первый участок на кр. 2 (до  $j_{\text{пр.}}$ ) указывает на ионизацию меди с образованием  $\text{Cu (I)}$ , а второй (после  $j_{\text{пр.}}$ ) – на дальнейшее окисление до  $\text{Cu (II)}$ .

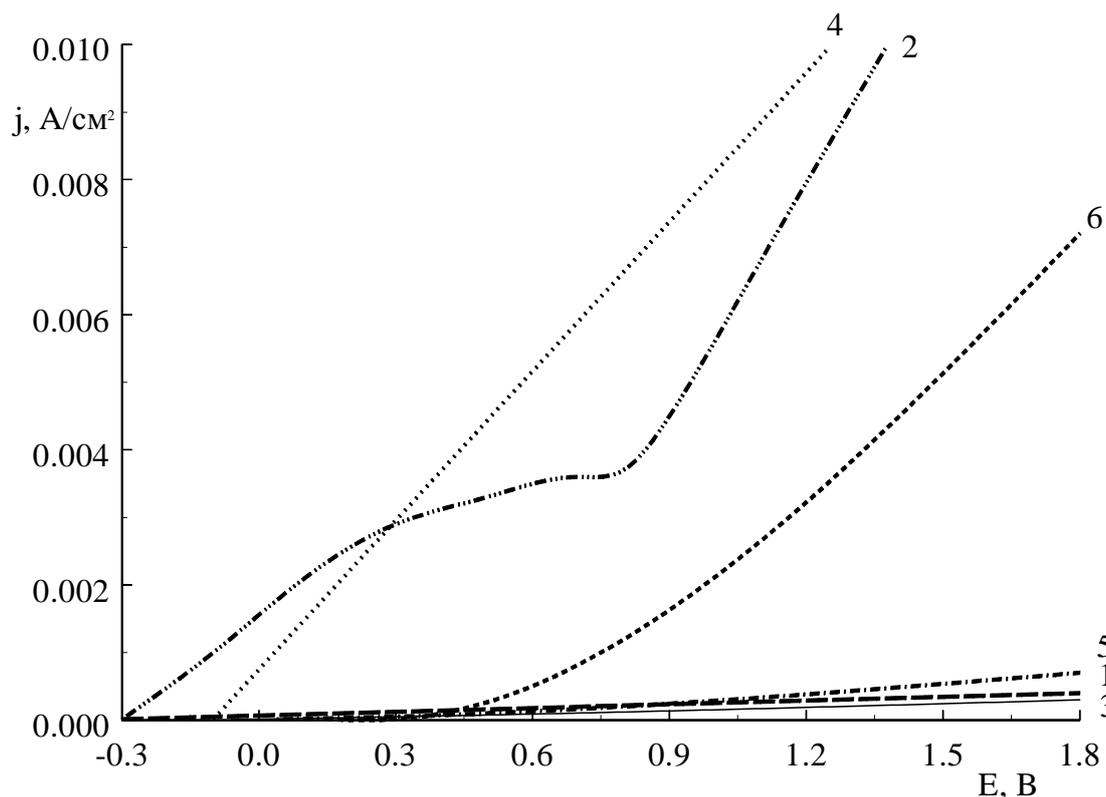


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Au}$  в тиокарбамидных и тиокарбамидно-цитратных растворах при  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $v_p = 10^{-2} \text{ B/c}$ : 1 –  $\text{Cu}$ ,  $0,1 \text{ M SC(NH}_2)_2$ ; 2 –  $\text{Cu}$ ,  $0,1 \text{ M SC(NH}_2)_2$ ,  $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; 3 –  $\text{Ag}$ ,  $0,1 \text{ M SC(NH}_2)_2$ ; 4 –  $\text{Ag}$ ,  $0,5 \text{ M SC(NH}_2)_2$ ,  $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; 5 –  $\text{Au}$ ,  $0,5 \text{ M SC(NH}_2)_2$ ; 6 –  $\text{Au}$ ,  $0,5 \text{ M SC(NH}_2)_2$ ,  $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

Из полученных данных видно, что активное растворение меди стимулируется: во-первых, кислой средой раствора и, во-вторых, присутствием сильного комплексообразующего реагента – тиокарбамида. Взаимодействие цитратной кислоты и тиокарбамида позволяет меди интенсивно растворяться с образованием устойчивых комплексных соединений  $\text{Cu (I)}$  и  $\text{Cu (II)}$ .

Для определения кинетических характеристик и природы лимитирующей стадии проведена обработка кр. 2 (рис. 1) в координатах, соответствующих электрохимической, диффузионной и смешанной кинетике. Наибольшая

линейность для точек, выбранных на начальном участке кривой до достижения предельной плотности тока, соблюдается в координатах диффузионной кинетики. Это говорит о том, что торможение реакции  $\text{Cu} - e^- \rightarrow \text{Cu}^+$  вызвано в первую очередь торможением стадии отвода образующихся ионов одновалентной меди в объём электролита.

Интерпретация кр. 2 (рис. 1) в координатах электрохимической кинетики показала, что существует начальный прямолинейный участок, из которого можно рассчитать коэффициент  $b$  уравнения Тафеля и число электронов  $z$ , принимающих участие в реакции. Рассчитанные значения равны:  $b = 0,55 \text{ В}$  и  $z = 0,89$ . Округляя  $z$  до 1, получаем, что медь растворяется с отдачей одного электрона. А это значит, что в растворе образуются комплексы меди (I) типа  $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ . Также получены значения плотности тока обмена анодной реакции  $j_o = 6,73 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$  и коэффициент переноса заряда  $\beta = 0,12$ .

Для изучения протекающих анодных реакций на серебре в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах, в качестве фонового электролита использовался раствор тиокарбамида концентрации  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . На кр. 3 (рис. 1) показано анодное поведение серебра в его растворе. Стационарный потенциал серебряного электрода равен  $-0,06 \text{ В}$ . Как видно из полученной поляризационной зависимости, с увеличением анодной поляризации растет плотность тока, характеризующая скорость анодного растворения серебра.

На кр. 4 (рис. 1) приведена анодная поляризационная зависимость, снятая на серебряном электроде в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите. Регистрируемый стационарный потенциал серебра в данном растворе составляет  $-0,148 \text{ В}$ . Поляризация серебряного анода приводит к линейному росту плотности тока во всем интервале поляризации, при этом не отмечается выделения кислорода.

В работе установлено влияние концентрации тиокарбамида на анодное поведение серебра в его растворах с концентрациями тиокарбамида  $0,1 \div 0,5 \text{ моль/дм}^3$  (рис. 2). С увеличением концентрации тиокарбамида при одном и том же потенциале поляризации растет плотность тока, характеризующая скорость анодного растворения серебра. Зависимость плотности тока от концентрации не является прямолинейной, так как на скорость растворения серебра в данном случае, по-видимому, влияют ограничения по растворимости самого тиокарбамида и включающих его комплексных соединений серебра. Однако, если из начального участка зависимости графически рассчитать отношение  $\Delta \lg j_a / \Delta \lg C$ , равное порядку химической реакции по

тиокарбамиду, то эта величина составляет  $\approx 1$ . То есть можно предположить, что первой стадией электрохимического окисления серебра в тиокарбамидном растворе является следующая реакция:



вслед за которой происходит присоединение двух молекул тиокарбамида:

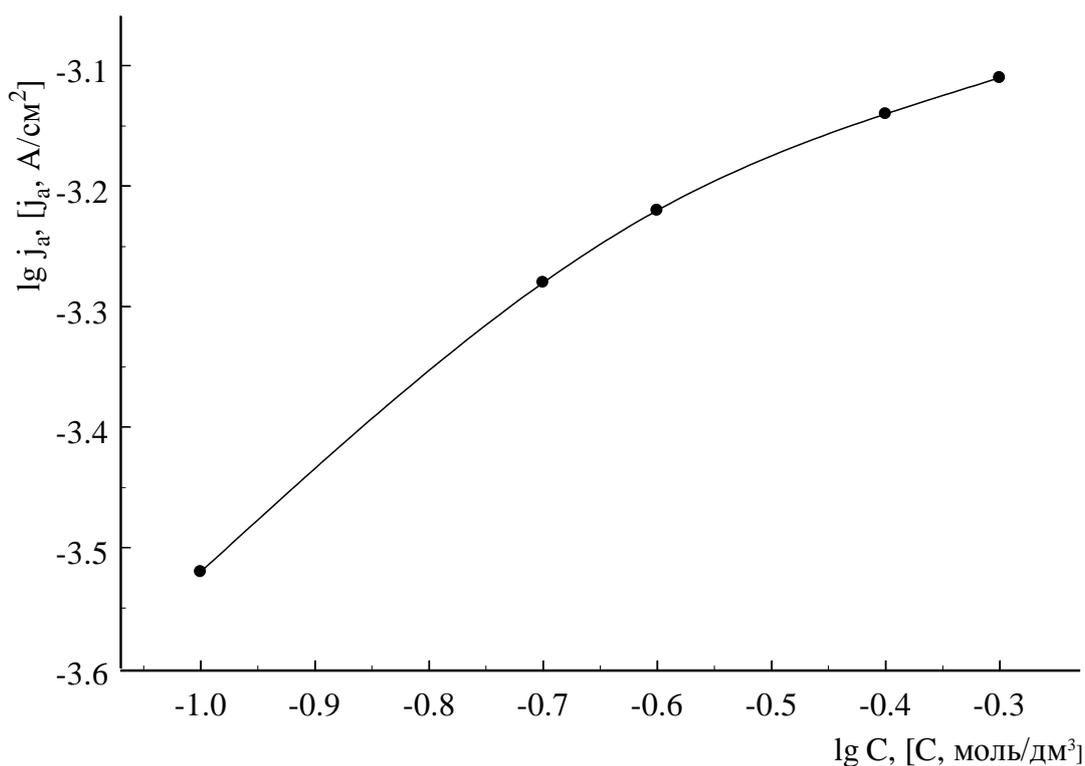
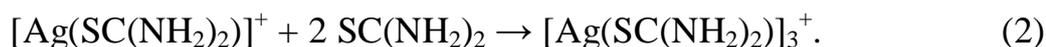


Рис. 2 – Зависимость скорости анодного растворения серебра в потенциостатическом режиме от концентрации тиокарбамида в водном растворе электролита

В цитратном растворе происходит образование комплекса серебра в соответствии с уравнениями реакций:



Также можно предположить, что при растворении серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите ионы металла связываются в смешанный комплекс с обоими лигандами – с тиокарбамидом и цитрат-анионом:



На кр. 5 (рис. 1) представлена анодная поляризационная потенциодинамическая зависимость, снятая на золотом электроде в растворе тиокарбамида. Стационарный потенциал, регистрируемый на золоте в данном растворе, составляет +0,04 В. В условиях анодной поляризации смещение электродного потенциала приводит к линейному росту плотности тока на золоте. В рассматриваемой области потенциалов золото растворяется без перехода в пассивное состояние, однако с небольшой скоростью (до 0,001 А/см<sup>2</sup>).

На кр. 6 (рис. 1) приведена анодная поляризационная потенциодинамическая зависимость, снятая на золоте в тиокарбамидно-цитратном растворе. Стационарный потенциал составляет +0,14 В, что несколько положительнее стационарного потенциала золотого электрода в растворе тиокарбамида без кислоты. Анодная поляризационная зависимость на золоте также имеет линейный вид, однако плотность тока, характеризующая скорость анодного растворения золота, принимает более высокие значения (примерно на порядок выше) в сравнении с фоновым раствором тиокарбамида. Кроме того, отчетливо прослеживается потенциал активации золота (около 0,25 ÷ 0,28 В). Это говорит о том, что цитратная кислота стимулирует анодное растворение золота, вероятно за счет образования хорошо растворимых продуктов реакции – цитратов или комплексов смешанного типа, аналогичных комплексным соединениям серебра в тиокарбамидно-цитратном растворе.

Для уточнения природы лимитирующей стадии процесса анодного растворения золота кр. 6 (рис.1) была обработана в координатах электрохимической, диффузионной и смешанной кинетики. Установлено, что полностью линейной зависимости для перенапряжения реакции от логарифмов плотностей тока не наблюдается ни в одной из систем координат. Из этого следует, что наиболее значительный вклад в кинетику анодного процесса может вносить последующая химическая реакция. При перенапряжении до 0,1 В рассчитанный тафельский коэффициент  $b$  равен 0,1125 В, а соответственно число электронов, принимающих участие в анодной реакции при  $\beta = 0,5$ , составляет 1,04. Это согласуется с известными данными о том, что в кислых тиокарбамидных растворах золото образует комплексные соединения, в которых оно одновалентно, по реакции



## **Выводы:**

Таким образом, в тиокарбамидно-цитратных растворах металлы подгруппы меди анодно растворяются за счет образования комплексных соединений. Наличие в растворе двух лигандов органической природы стимулирует активное растворение меди, серебра и золота и способствует образованию в растворе комплексов этих металлов смешанного типа. Существенное различие в значениях потенциалов растворения металлов и в свойствах комплексных соединений создает предпосылки для использования полученных результатов для различных технологических целей в получении и комплексной переработке ценного металлического сырья.

**Список литературы:** 1. Бек Р.Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тио-мочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р.Ю. Бек. – М., 1978. – 32с. 2. Паддефет Р. Химия золота / Р. Паддефет; [пер. с англ. П.А. Чельцова-Бебутова]. – М.: Мир, 1982. – 258 с. 3. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с. 4. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с. 5. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.

*Поступила в редколлегию 10.06.13*

УДК 621.357.7

**Анодное поведение металлов подгруппы меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О.Л. СМЕРНОВА, Ю.Л. КУТЕНКО, Е.С. ЛАЗАРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 121 – 128. – Бібліогр.: 5 назв.**

В роботі розглянуто процеси електрохімічного розчинення міді, срібла і золота в тиокарбамидних розчинах із додаванням цитратної кислоти. Встановлено утворення комплексних сполук металів в цих розчинах, вивчено основні кінетичні закономірності анодних процесів, показано вплив органічних речовин на швидкість розчинення металів.

**Ключові слова:** анод, розчинення, мідь, срібло, золото, тиокарбамид, цитратна кислота, потенціал, густина струму.

The processes of electrochemical dissolution of copper, silver and gold in thiocarbamide solutions in the presence of citrate acid are considered in the paper. The formation of metal complexes, the basic kinetic laws of the anodic processes are studied, the effect of organic substances on the dissolution rate is shown in the paper.

**Keywords:** anode, dissolution, copper, silver, gold, thiocarbamide, citrate acid, potential, current density.