

УДК 541.135:543.42

## **КОНТИНУАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗРЯДА КООРДИНАЦИОННЫХ ИОНОВ СЕРЕБРА (I) В ТИОЦИАНАТНОЙ СИСТЕМЕ.**

**Кублановский В.С., Берсирова О.Л.**

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

[kublan@ukr.net](mailto:kublan@ukr.net)

### **Аннотация**

Работа посвящена континуальному анализу кинетики и механизма электродных процессов разряда тиоцианатных ионов серебра(I) на основе теории образования ЭАК. Для определения макрокинетики разряда в максимально допустимом интервале концентраций лигандов и ионов металла, были использованы теоретические и экспериментальные методы определения стадий химического переноса, электрохимической активности различных форм комплексов, механизма электродных реакций.

### **CONTINUOUS DESCRIPTION OF KINETICS AND MECHANISM OF ELECTRODE PROCESSES OF SILVER (I) COORDINATING IONS DISCHARGE IN THIOCYANATE SYSTEM.**

The article deals with continual analysis of the kinetics and mechanism of electrode processes thiocyanate ions of silver (I) discharge, based on the theory of Electrochemical Active Complexes (EAC) formation. To determine discharge macrokinetics in maximum allowable range of concentrations of ligand and metal ions were used theoretical and experimental methods for determining the stages of chemical transport, and electrochemical activity of different forms of complexes, the mechanism of electrode reactions.

### **Введение**

Протекание электрохимических реакций, их скорость и направление, закономерности селективного электролиза и доставки реагентов к электроду определяются как химическими процессами в электролите, так и образованием или разрушением электроактивных форм комплексов на электроде. Для решения этих проблем и для управления электродными процессами В.С.Кублановским разработана теория массопереноса и макрокинетики разряда комплексов [1].

С условиями образования электрохимически активных ионов связаны процессы торможения электродных реакций, а также условия образования качественных гальванических осадков, условия подбора и научного управления электролизом.

Для создания количественной теории макрокинетики разряда комплексов серебра (I) были использованы теоретические и экспериментальные методы определения стадий химического переноса, электрохимической активности различных форм комплексов, механизма электродных реакций.

При рассмотрении теории определения электрохимически активных комплексов (ЭАК) возможно три основных экспериментальных приема: гальваностатический, потенциостатический и при постоянном перенапряжении.

Для определения состава комплексов, реагирующих на электроде в сложных электрохимических системах в широком интервале концентраций лигандов и ионов металла,

использовались новые кинетические электрохимические функции, такие как: «среднее координационное число ионов металла в растворе  $\bar{n}$ » или функция Бьеррума и «среднее координационное число по разряжающемуся иону  $\bar{k}$ ».

Теоретически показано, что кривая зависимости среднего координационного числа по разряжающемуся иону от равновесной концентрации лиганда  $\bar{k} = f(\lg[L])$  обладает всеми свойствами кривой образования Бьеррума, т.е. возможно определить идет ли совместный или последовательный разряд ионов, а также вклад каждой формы комплексного иона в электродный процесс. Сравнивая диаграммы функции Бьеррума  $\bar{n} = f(\lg[L])$  и, предложенной В.С.Кублановским, функции среднего координационного числа ЭАК  $\bar{k} = f(\lg[L])$

$$\bar{k} = \frac{\sum_{n=1}^{n=4} nK_n\beta_n[L]^n}{\sum_{n=0}^{i=n} K_n\beta_n[L]^n} \quad (1)$$

можно описать механизм и кинетику разряда-ионизации металлов, а именно: определить диссоциирует ли комплекс на электроде, присоединяет ли лиганд, либо реагируют те же самые формы, которые находятся в объеме электролита или в прикатодном слое. Так, смещение экспериментально рассчитанной кривой  $\bar{k} = f(\lg[L])$  по отношению к кривой образования вправо указывает на первый вариант, влево – на второй, и в случае их совпадения – на третий вариант. Детально это изложено в работах [2-5].

### Методика эксперимента

Для изучения макрокинетики разряда серебра (I) в системе  $\text{Ag}^+ - \text{SCN}^-$  использовали теорию определения электрохимических комплексов (ЭАК) при постоянном потенциале; постоянном перенапряжении и по порядкам электрохимической реакции, определенным по зависимостям тока обмена от концентрации. Для выяснения механизма разряда тиоцианатных комплексов серебра, когда в растворе присутствуют в соизмеримых количествах все возможные формы комплексных ионов, использовали среднее координационное число разряжающегося иона, на основании которого определяли состав непосредственно реагирующих на электроде комплексов – ЭАК.

Для исследования применяли растворы, содержащие 0.75 моль л<sup>-1</sup> нитрата серебра (I). Концентрация тиоцианата калия изменялась в пределах 1,5 – 10 моль л<sup>-1</sup>; температура растворов во всех случаях поддерживалась постоянной и составляла, 25±0.2<sup>0</sup>С.

Для всех исследуемых тиоцианатных растворов серебра измеряли равновесные (стационарные) потенциалы. Значения приведены в таблице 1.

Экспериментальные значения катодного тока были получены методом потенциостатического включения при постоянном потенциале ( $E_i = \text{const}$ ), равном -0,250В (относительно нормального водородного электрода). Постоянное значение потенциала поддерживали потенциостатом ПИ-50-1.1. Зависимость тока  $j_-$  от времени ( $\tau$ ) регистрировали при помощи двухкоординатного самописца ПДП-4, экспериментальные значения тока  $j_-$  получали экстраполяцией их на нулевое время. Их значения приведены в таблице 1. Вклад обратной реакции учитывали по уравнению:

$$j_- = j \cdot \left( 1 - e^{-\frac{nF}{RT}\Delta\phi} \right) \quad (2)$$

Таким образом, условия эксперимента были такими, что величины равновесных концентраций металла и лиганда на поверхности электрода можно было считать равными объемным [5 - 6].

Таблица 1

Исходные данные для определения механизма разряда серебра (I) в системе  $Ag^+ - SCN^-$  при  $E = -0.25В$  (н.в.э.);  $C_{Ag^+} = 0.75M$

$C_L$	$[Ag^+]$	$[L^-]$	$E_0, В$ (н.в.э.)	$j_-, А$ $дм^{-2}$	$\bar{K}_{эксп}$
1,5	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$\rightarrow 0$	0,399	40	-
2,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,181	20	$\sim 2$
3,0	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0.3	0,016	10	2,03
4,0	$2,8 \cdot 10^{-11}$	1.075	-0,110	5	2,44
6,0	$5,0 \cdot 10^{-13}$	3.0	-0,214	1,8	2,8
10,0	$1,7 \cdot 10^{-14}$	7.0	-0,302	-	3

### Результаты и их обсуждение

Из литературных данных известно, что в исследуемой системе  $Ag^+ - SCN^-$  возможно образование комплексов, состав которых представлен в таблице 2. Там же приведены величины общих констант образования, которые были использованы нами при расчетах ионного состава исследуемых растворов [7 – 8].

Таблица 2

Равновесия и константы образования комплексов в системе  $Ag^+ - SCN^-$ .

Реакция	Ступенчатые константы образования $\beta_n$	
	литерат. данные [7-8]	экспер. данные
$Ag(SCN)_2^- \rightarrow Ag + 2SCN^-$	$1,5 \cdot 10^8$	-
$Ag(SCN)_3^{2-} \rightarrow Ag(SCN)_2^- + SCN^-$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^1$
$Ag(SCN)_4^{3-} \rightarrow Ag(SCN)_3^{2-} + SCN^-$	$0,9 \cdot 10^1$	$0,79 \cdot 10^1$

Зная общую концентрацию по металлу и лиганду в растворе, а также константы устойчивости комплексных соединений, можно записать:

$$C_{Ag^+} = [Ag^+] + [Ag^+] \cdot \sum_{n=2}^{n=4} \beta_n [SCN^-]^n \tag{3}$$

$$C_{SCN^-} = [SCN^-] + [SCN^-] \cdot \sum_{n=2}^{n=4} n \cdot \beta_n [Ag^+] \cdot [SCN^-]^{n-1} \tag{4}$$

Решая систему уравнений (3) – (4), находили концентрации свободного лиганда и серебра. Рассчитанные данные представлены в табл.1.

В широком диапазоне концентраций лиганда (от  $10^{-4}$  до  $10$  моль  $л^{-1}$ ), учитывая величины констант образования  $\beta_2 = 1,5 \cdot 10^8$ ;  $\beta_{23} = 2,0 \cdot 10^9$ ;  $\beta_{234} = 1,8 \cdot 10^{10}$ , нами был определен ионный состав комплексного тиоцианатного электролита серебрения. Для этого функцию закомплексованности  $\Phi(X)$  вычисляли по формуле:

$$\Phi(L^-) = 1 + \sum_{n=2}^{n=4} \beta_n \cdot [L^-]^n \tag{5}$$

Распределение форм по уравнению:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [L^-]^n}{1 + \sum_{n=2}^{n=4} \beta_n \cdot [L^-]^n} \tag{6}$$

Так, в нашем случае, для различных концентраций свободного лиганда функция закомплексованности по тиоцианат-иону может быть записана:

$$\Phi(\text{SCN}^-) = 1 + 1.5 \cdot 10^8 [\text{SCN}^-]^2 + 2.0 \cdot 10^9 [\text{SCN}^-]^3 + 1.8 \cdot 10^{10} [\text{SCN}^-]^4 \quad (7)$$

Диаграмма распределения ионных форм, рассчитанная по уравнению (6) серебросодержащих комплексов от логарифма изменения равновесных концентраций тиоцианат-ионов в объеме тиоцианатного электролита серебрения приведена на рис.1, из которого видно, что при  $[\text{SCN}^-] \leq 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> все серебро содержится в виде устойчивого иона  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$ .

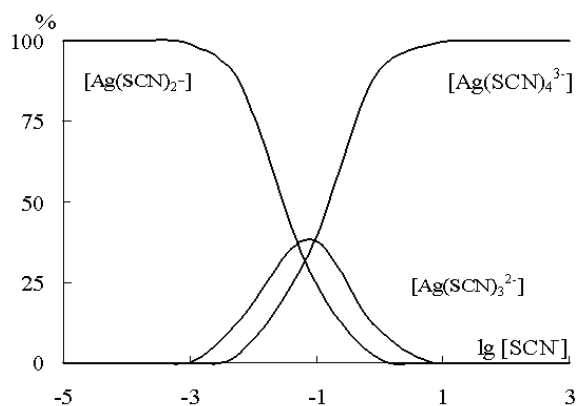


Рис.1. Зависимость распределения ионных форм серебра (I) в тиоцианатном электролите от концентрации лиганда ( $C_{\text{Ag}} = 0,75$  моль л<sup>-1</sup>).

Начиная с концентрации тиоцианата  $10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> в растворе начинают образовываться три- и тетралигандные комплексы; а при концентрации тиоцианат-ионов 10 моль л<sup>-1</sup> и выше, серебро находится в виде тетратиоцианаргената.

На рис.2 показаны равновесия всех ионных форм в системе: серебро (I) – тиоцианат и все возможные пути разряда.

Теоретический расчет кривой образования или функции Бьеррума  $\bar{n}$ , проводили по уравнениям:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (8)$$

$$\bar{n} = \frac{[L] \cdot \frac{\partial \Phi(L)}{\partial ([L])}}{\Phi(L)} = \frac{\sum_{n=1}^{n=4} n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{1 + \sum_{n=2}^{n=4} \beta_n \cdot [L]^n} \quad (9)$$

На рис.3 приведена графическая зависимость рассчитанного среднего координационного числа ионов в растворе ( $\bar{n}$ ) от логарифма концентрации тиоцианата. Видно, что в выбранной области концентраций лиганда, среднее координационное число ионов ( $\bar{n}$ ) изменяется от «двух» до «четырёх».

Экспериментальное определение среднего координационного числа ионов в растворе ( $\bar{n}$ ), проводили по измеренной зависимости равновесного потенциала серебряного электрода от свободной концентрации тиоцианат-иона, найденной по (3 - 4)

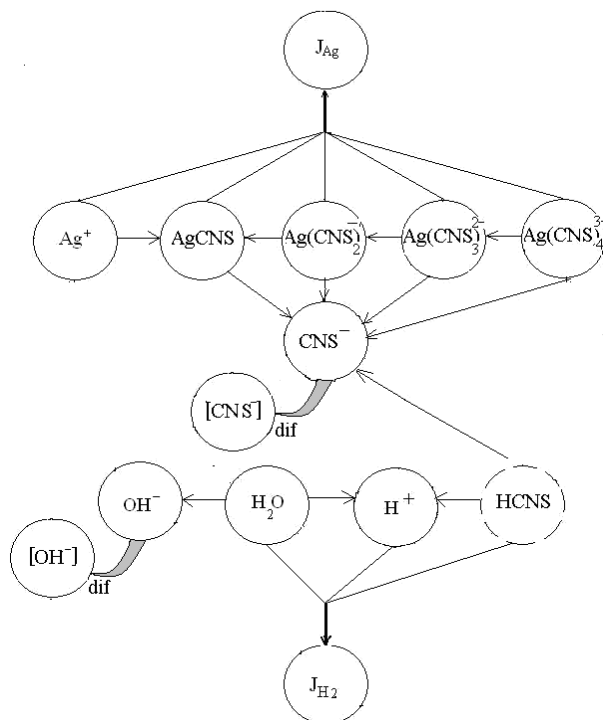


Рис.2. Граф, иллюстрирующий электрохимические процессы и химические равновесия в системе серебро (I) – тиоцианат.

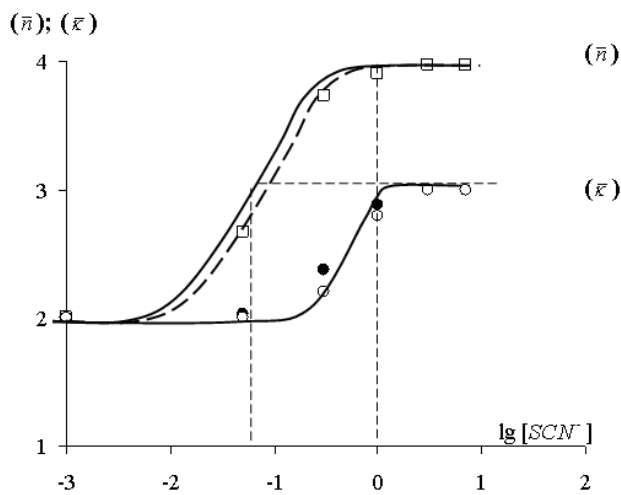


Рис. 3. Зависимости среднего координационного числа ионов в растворе  $\bar{n}$  (линия – расчет; точки – эксперимент) и среднего координационного числа по разряжающему иону  $\bar{k}$  (● – расчет по токам обмена; ○ – расчет по токам при  $E_f = \text{const}$ ) от логарифма концентрации лиганда.

Для всех исследуемых электролитов при фиксированных значениях концентрации измеряли равновесный (стационарный) потенциал серебряного электрода и определяли среднее координационное число ионов в растворе  $\bar{n}$ , в широком диапазоне концентраций лиганда, согласно уравнения [9 – 11]:

$$\bar{n} = -\frac{nF}{RT} \cdot \frac{\partial E_0}{\partial(\lg[SCN^-])} \tag{10}$$

На рис.4 представлена полулогарифмическая зависимость равновесного потенциала от концентрации лиганда.

Анализируя приведенный на рисунке 4 график экспериментальной зависимости  $E_0 - \lg[SCN^-]$ , видно ее монотонный рост. Для каждой экспериментальной точки методом касательных определяли производную  $\frac{\partial E_0}{\partial(\lg[SCN^-])}$  и по уравнению (10) рассчитали экспериментальные значения  $\bar{n}$ , которые приведены в таблице 3 и на рисунке 3. Видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на рассчитанную по литературным данным кривую образования.

Из полученных экспериментальных значений  $\bar{n}$  от равновесной концентрации лиганда (рис.3) были определены константы образования соответственно комплексов  $[Ag(SCN)_4]^{3-}$  и  $[Ag(SCN)_3]^{2-}$ . Для этого находили приближенные значения констант устойчивости по половинным значениям [11]:

$$\beta_n = \left( \frac{1}{p[SCN]} \right)_{\bar{n}=n-1/2} \tag{11}$$

которые затем уточняли методом последовательных приближений до сходимых значений на персональном компьютере, используя компьютерную программу NUMERI. Полученные значения констант устойчивости приведены в таблице 2, видно, что они совпадают с литературными данными с достаточной степенью вероятности.

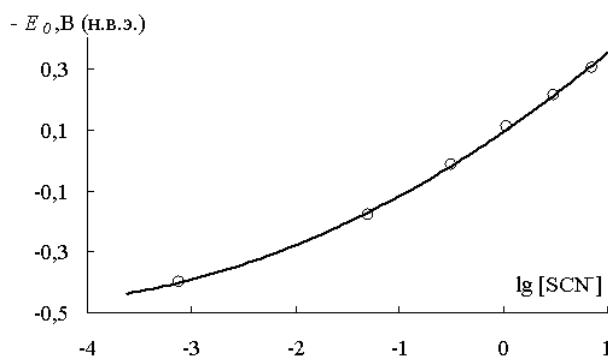


Рис. 4. Экспериментальная зависимость равновесного потенциала серебряного электрода от логарифма концентрации тиоцианат-ионов.

Таблица 3

Результаты расчетов значений  $\bar{n}$  (по уравнению 10) и  $\bar{k}$  (по уравнению 14).

$C_L$	$[L]$	$\lg[L]$	$[Ag^+]$	$E_0, В$ (н.в.э.)	$R_{II}, В$ (н.в.э.)	$j_o,$ мА см <sup>-2</sup>	$\lg j_o$	$\bar{n}_{эксп}$	$\bar{k}_{эксп}$
1,5	→ 0	-3,12	$8,7 \cdot 10^{-3}$	0,399	0,649	0,04	-1,40	2,0	-
2,0	$5 \cdot 10^{-2}$	-1,30	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,181	0,431	0,06	-1,22	2,6	~2
3,0	0,3	-0,52	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0,016	0,266	0,1	-1,00	3,6	2,3
4,0	1,075	0,03	$2,8 \cdot 10^{-11}$	-0,110	0,140	0,22	-0,65	3,9	2,8
6,0	3,0	0,48	$5,0 \cdot 10^{-13}$	-0,214	0,036	0,72	-0,14	4,0	3,0
10,0	7,0	0,85	$1,7 \cdot 10^{-14}$	-0,302	-	-	-	4,0	3,0

Расчет среднего координационного числа разряжающегося комплекса

Теоретические закономерности определения среднего координационного числа электрохимически активных комплексов изложены в работе [1]. Для определения электрохимически активных комплексов (ЭАК) мы использовали три экспериментальных приема работы:

- 1) определение состава ЭАК по току при постоянном потенциале электрода;
- 2) по токам обмена, т.е. при постоянном перенапряжении и
- 3) по порядкам электрохимической реакции, по уравнению Феттера.

В работе [1] связь величины тока прямой реакции разряда  $j_-$  и среднего координационного числа разряжающихся ионов  $\bar{\kappa}$  при постоянном потенциале электрода ( $E_i = \text{const}$ ) описывается следующим уравнением:

$$\bar{\kappa} = \frac{\partial \ln[j_- / [M^+]_s]}{\partial \ln[L^-]_s} = \frac{\partial \ln(j_- \cdot \Phi_s)}{\partial \ln[L^-]_s} \quad (12)$$

Здесь  $[M^+]_s$ ,  $[L^-]_s$  и  $\Phi_s$  – концентрации ионов металла, лиганда и функция закомплексованности на поверхности электрода.

Экспериментальные значения тока были определены при постоянном значении потенциала  $E_i$  равном  $-0.250\text{В}$  (н.в.э.) (табл.1), по которым рассчитывали среднее координационное число по разряжающемуся комплексу ( $\bar{\kappa}$ ) согласно уравнения (12).

График зависимости  $(\lg j_- - \lg [Ag^+]_s) - \lg [SCN^-]$ , наглядно описывающий изменение среднего координационного числа ЭАК, представлен на рис. 5. Видно, что в широком диапазоне исследуемых концентраций наклон  $\frac{\partial(\lg j_- - \lg [Ag^+]_s)}{\partial(\lg [SCN^-])}$ , т.е. значение среднего

координационного числа по разряжающемуся иону  $\bar{\kappa}$  изменяется от «двух» области низких концентраций до «трех» в области концентраций выше  $1,0 \text{ моль л}^{-1}$ .

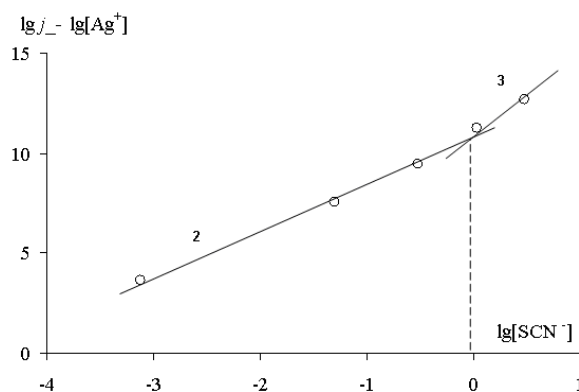


Рис.5. Определение среднего координационного числа разряжающегося комплекса ( $\bar{\kappa}$ ) по уравнению (11).

Значения  $\bar{\kappa}$ , рассчитанные при постоянном потенциале электрода для исследуемой области концентраций лиганда в растворе, приведены в таблице 3, а также для сравнения с кривой образования Бьеррума на рисунке 3.

Для вычисления кривой образования по разряжающемуся комплексу ( $\bar{\kappa}$ ), при постоянном перенапряжении ( $\Delta E = \text{const}$ ) было использовано уравнение:

$$\frac{\partial \ln j_-}{\partial \ln [SCN^-]} - \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial E_j = 0}{\partial \ln [SCN^-]} + \bar{n} = \bar{\kappa} \quad (13)$$

При равновесном потенциале через фазовую границу не идет внешний ток ( $j = 0$ ), но на молекулярном уровне идет непрерывный обмен ионами или электронами. Ему соответствуют некоторые плотности катодного и анодного токов, которые в точности равны между собой и компенсируют друг друга. Плотности обоих токов приобретают значение плотности тока обмена  $j_0$ .

Таким образом, уравнение (13) справедливо и в частном случае при  $\Delta E = 0$ , и в нашем случае вместо тока катодной реакции следует брать ток обмена  $j_0$ :

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [\text{SCN}]} - \frac{\alpha z F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{j=0}}{\partial \ln [\text{SCN}]} + \bar{n} = \bar{\kappa} \quad (14)$$

или, с учетом уравнения (3.10):

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [\text{SCN}]} + \bar{n} \cdot (1 - \alpha) = \bar{\kappa} \quad (15)$$

здесь  $z = n = 1$ .

Из полученных нами стационарных вольтамперных кривых были рассчитаны кинетические параметры электровосстановления серебра из исследуемого тиоцианатного электролита. Исходя из наклона поляризационной кривой, который был равен 115 мВ, было вычислено значение коэффициента  $\alpha$ , которое составило 0.5.

Плотность тока обмена рассчитывали для всех исследуемых концентраций из величины сопротивления перехода  $R_{II}$ , которое представляет собой разницу между постоянным потенциалом электрода  $E_i = \text{const}$  и значением равновесного (стационарного) потенциала:

$$R_{II} = E_i - E_0. \quad (16)$$

Согласно теории сопротивления перехода

$$R_{II} = \left( \frac{\partial(\Delta E)}{\partial j} \right)_{j=0} \quad (17)$$

поскольку в нашем случае  $j=0$  и  $\Delta E=0$ , мы можем, даже не зная конкретной зависимости между перенапряжением и плотностью тока, для расчета значений плотностей тока обмена  $j_0$  использовать уравнение:

$$j_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_{II}} \quad (18)$$

Таким образом, согласно уравнению (18), рассчитывали значения тока обмена для каждого значения общей концентрации лиганда. Значения  $R_{II}$  и рассчитанные величины  $j_0$  внесены в таблицу 3. На основании рассчитанных значений токов обмена строили зависимость  $\lg j_0 - \lg [\text{SCN}^-]$  (рис.6). Как видно из рисунка 6, наклон  $\frac{\partial \lg j_0}{\partial (\lg [\text{SCN}^-])}$  изменяется от «единицы» в интервале концентрации лиганда 1 – 7 моль л<sup>-1</sup>; «0.5» при концентрациях 0.05 – 1 моль л<sup>-1</sup> и до «0.05» с дальнейшим уменьшением концентраций тиоцианат-иона.

Согласно уравнению (14), из экспериментально полученных значений  $\frac{\partial \lg j_0}{\partial (\lg [\text{SCN}^-])}$ , и среднего координационного числа ионов в растворе  $\bar{n}$  (табл.3.3), нами было определено среднее координационное число по разряжающемуся комплексу  $\bar{\kappa}$ . Значения  $\bar{\kappa}$  сведены в таблицу 3, а также приведены на рисунке 3.



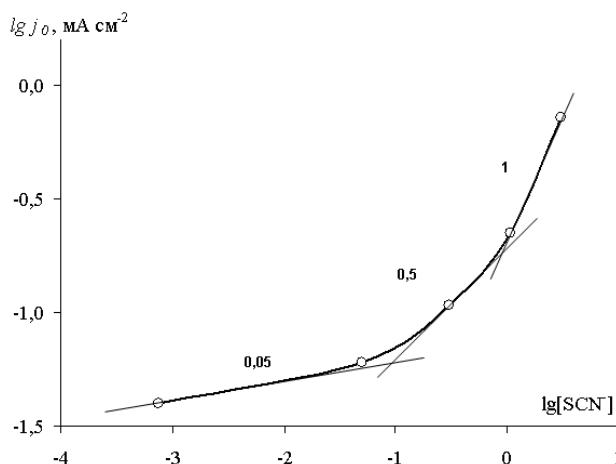


Рис.6. Зависимость токов обмена от логарифма равновесной концентрации тиоцианат-ионов.

Используя зависимость  $\lg j_0 - \lg [\text{SCN}^-]$  нами также были рассчитаны порядки электрохимической реакции по лиганду  $p_{[\text{SCN}^-]}$  по уравнению Феттера, известно, что это справедливо только для преобладающих форм ионов в растворе [12]:

$$\frac{\partial \ln j_0}{\partial \ln [\text{SCN}^-]} = p_{[\text{SCN}^-]} - \alpha \cdot \bar{\nu}_n \cdot \frac{z}{n} \quad (19)$$

где  $\bar{\nu}_n \equiv \bar{n}$  – среднее координационное число преобладающих ионов в растворе:

$$\bar{\nu}_n = \frac{\partial E_0}{\partial \lg [\text{SCN}^-]} \cdot \frac{zF}{RT} \quad (20)$$

Для интервала концентраций тиоцианат-ионов  $1 - 7$  моль  $\text{л}^{-1}$  при среднем координационном числе ионов преобладающих в растворе равном «четырем» рассчитанное значение  $p_{[\text{SCN}^-]} = 1 - 0.5 \cdot 4 = -1$ .

В диапазоне концентраций тиоцианат-ионов  $0,05 - 1$  моль  $\text{л}^{-1}$  при среднем координационном числе ионов преобладающих в растворе равном «трем» рассчитанное значение  $p_{[\text{SCN}^-]} = 0,5 - 0.5 \cdot 3 = -1$ .

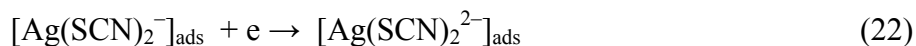
В случае более низких концентраций тиоцианат-ионов ( $< 5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ):  $p_{[\text{SCN}^-]} = 0$ .

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- При концентрации тиоцианат-ионов выше  $0.05$  моль  $\text{л}^{-1}$  в системе и на поверхности электрода образуются электрохимически неактивные комплексы (ЭНАК) и наблюдается торможение процесса, связанное с химической электродной стадией.

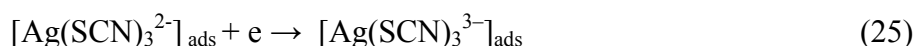
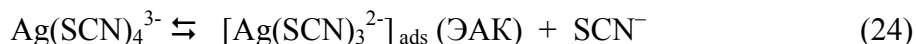
- При восстановлении серебра (I) из его тиоцианатных растворов при малых концентрациях тиоцианат-ионов ( $< 5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) экспериментально полученная зависимость ( $\bar{\kappa} = f(L)_s$ ) совпадает с кривой образования  $\bar{n}$ , что говорит о том, что на электроде реагирует та же форма, которая находится в объеме электролита или прикатодных слоях – дитиоцианоаргентатный комплекс.

Среднее координационное число по разряжающемуся иону  $\bar{\kappa} = 2$ , следовательно, электроактивными ионами являются  $[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]_{\text{ads}}$ , которые разряжаются по схеме:

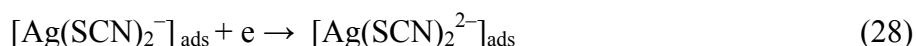


Уравнение (23) характеризует последующую обратимую десорбцию.

- При избытке тиоцианат-ионов среднее координационное число по разряжающемуся иону  $\bar{k}$  равно трем. Электроактивной частицей является комплекс серебра  $[Ag(SCN)_3^{2-}]_{ads}$ . При высоких концентрациях тиоцианата в растворе преобладают более высококоординированные комплексы, эффект действия тиоцианат-ионов на процесс электровосстановления серебра (I) проявляется в диапазоне концентраций, начиная с 0,05 моль л<sup>-1</sup> и выше. Кривая образования электроактивных комплексов  $\bar{k}$  лежит правее кривой образования комплексов в объеме электролита (рис.3), следовательно, разряду предшествует стадия диссоциации электрохимически неактивного комплекса  $Ag(SCN)_4^{3-}$  с отщеплением одного лиганда ( $p_{[SCN]} = -1$ ):



- В промежуточном интервале концентраций лиганда  $5,0 \cdot 10^{-2} < [SCN^-] < 1,0$  моль л<sup>-1</sup> ионы с  $\bar{n} = 3$  не являются электроактивными. Разряд идет, как и в случае более низких концентраций тиоцианата, из электрохимически активного комплекса  $[Ag(SCN)_2^-]_{ads}$  с последующей обратимой десорбцией. Однако разряду предшествует обратимая стадия диссоциации ЭНАК  $Ag(SCN)_3^{2-}$  с отщеплением одной тиоцианат-группы, на что указывает рассчитанный нами порядок электрохимической реакции по лиганду ( $p_{[SCN]} = -1$ ):



Таким образом, подытоживая все приведенное выше, можно представить обобщенный механизм электровосстановления серебра (I) из тиоцианатного электролита при помощи следующей схемы (рис.7):

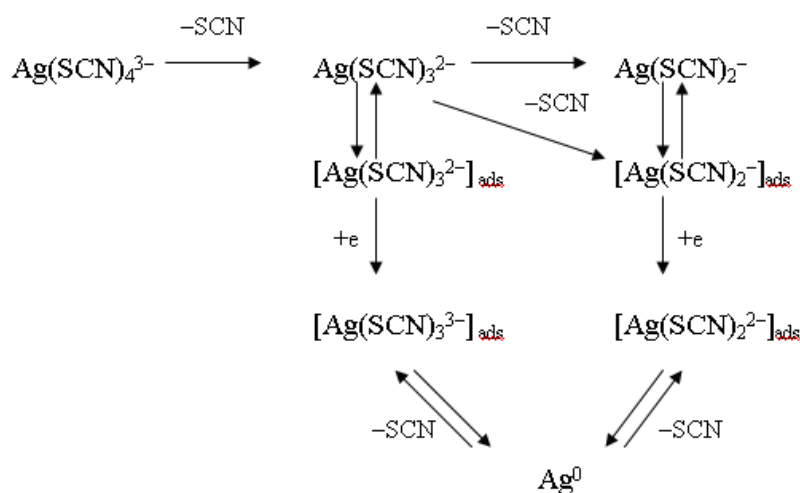


Рис.7. Обобщенная схема механизма разряда тиоцианатных комплексов серебра (I).

На схеме отчетливо видны три описанных нами пути протекания электродного процесса восстановления серебра. Приведенная схема полностью количественно описывает поведение тиоцианатного электролита серебрения.

### Список литературы

1. Кублановский В.С. Макрокинетика разряда комплексных ионов: автореф. дис. на соискание научн. степени докт. хим. наук: 02.00.05 «Электрохимия»/ В.С. Кублановский. Киев, 1981. 48 с.
2. Кублановский В.С. Механизм разряда ионов металлов из комплексных электролитов / В.С.Кублановский, В.Н.Белинский // Украинский химический журнал. 1984. Т.50, №12. С.1261–1267.
3. Никитенко В.Н. Определение состава электрохимически активных ионов и констант скорости их разряда / В.Н.Никитенко, К.И.Литовченко, В.С.Кублановский // Украинский химический журнал. 1987. Т.53, №1. С.39–42.
4. Никитенко В.Н. Определение состава электрохимически активных ионов при постоянном перенапряжении / В.Н.Никитенко, К.И.Литовченко, В.С. Кублановский // Украинский химический журнал. 1987. Т.53, №3. С.265–268.
5. Определение состава электрохимически активных ионов при постоянном токе/ В.Н.Никитенко, К.И.Литовченко, В.С.Кублановский, А.В.Городыский // Электрохимия. 1989. Т.25, №9. С.1178–1182.
6. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П.Делахей. М.:Мир, 1967. 334с.
7. Sillen L.G. Stability Constants of Metal-Ion Complexes / L.G.Sillen, A.E.Martel // Special Publications N17 and 25. L.: Chemical Society. 1964. V.1.: 1971. Vol.2. P.336.
8. Сурвила А.А. Электродные процессы в системах лабильных комплексов металлов: Монография / А.А. Сурвила. Вильнюс: Мокслас, 1989. 141с.
9. Бек Р.Ю., Паутов В.Н., Лифшиц А.С. О механизме разряда ионов серебра из роданистых электролитов // с.121-122
10. Кравцов В.А. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.А. Кравцов. - Л.: Химия. 1985. 399 с.
11. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. / Г.Л. Шлефер. Л.: Химия, 1964. 379 с.
12. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Пер. Я. М. Колотыркин / К.Феттер. - М. : Химия, 1967. 856 с.

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2009 г.