

УДК 621.357

*Т. Зоти, О.Л. Матрунчик, О.Л. Смирнова*

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕТАЛЛАХ ПОДГРУППЫ МЕДИ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”*

*В работе рассмотрены процессы электрохимического поведения 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. Исследованы процессы восстановления металлов подгруппы меди в растворах на катодных материалах.*

### **Введение**

В научно-технической и популярной литературе уделяется большое внимание металлам подгруппы меди – Cu, Ag и Au благодаря их уникальным свойствам – физическим, химическим, электрокаталитическим, декоративным и биологическим. Применение меди, серебра и золота можно отнести о 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 в эко-биотехнологиях.

Альтернативой цианидным растворам являются растворы тиокарбамида, в которых медь, серебро и золото образуют комплексные соединения. Несмотря на то, что тенденция к разработке новых нетоксичных электролитов была актуальна в течение последних десятилетий, электрохимические процессы на металлах подгруппы меди в тиокарбамидных растворах изучались недостаточно широко и ограничивались вопросами переработки рудных концентратов. Электролиты на основе комплексов меди (II) с органическими кислотами широкого промышленного применения пока не нашли. Они обычно позволяют осаждать покрытия медью в узком интервале плотностей тока и не стабильны.

Поэтому установление основных закономерностей протекания электродных процессов на меди, серебре и золоте в органических электролитах является интересным и перспективным направлением в области современной электрохимии.

### **Экспериментальная часть**

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2, в которой анодное и катодное пространства разделены 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 см<sup>2</sup>. Рабочие электроды были изготовлены из чистой меди (марка ММ), серебра (марка Ср 999,9) и золота (марка Зл 999,9) с рабочей поверхностью 0,5 см<sup>2</sup>. Непосредственно перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжировали 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.

### **Анализ полученных результатов**

Проведенные исследования кинетических закономерностей реакций окисления – восстановления меди, серебра и золота подтвердили имеющиеся научные данные о том, что в растворах тиокарбамида и цитратной кислоты возможно образование устойчивых систем с комплексными соединениями этих металлов. Константа нестойкости комплексов зависит от состава растворов электролитов и степени окисления ионов металлов (для меди и золота). Введение в тиокарбамидные электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а поддержание кислого значения pH (3-4) влияет на активность растворения металлов при анодном процессе. С увеличением концентрации тиокарбамида и цитратной кислоты скорость растворения увеличивается, а стационарные потенциалы и потенциалы активации при анодном растворении, регистрируемые на металлах, сдвигаются в область отрицательных значений (табл. 1 и 2).

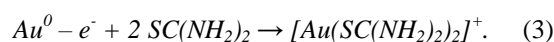
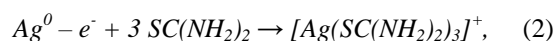
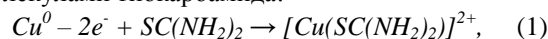
Таблиця 1. Стационарные потенциалы, регистрируемые на Cu, Ag, Au – электродах в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ .

Состав раствора	Cu	Ag	Au
0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	-0,29	-0,12	0,15
0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,16	0,61	0,95
0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-0,30	-0,15	0,21

Таблиця 2. Потенциалы активации, регистрируемые на Cu, Ag, Au – электродах в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ .

Состав раствора	Cu	Ag	Au
0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	-0,29	-0,12	0,15
0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,16	0,61	0,95
0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-0,30	-0,15	0,21

При анодной поляризации электродов происходит ионизация металлов с последующей химической стадией – ассоциацией катионных комплексов с молекулами тиокарбамида:



Присутствие в растворах диссоциированной цитратной кислоты позволяет предположить, что ионы металлов связываются с цитрат-анионами с образованием комплексов смешанного типа.

Электродная поляризация при протекании катодной и анодной реакций на металлах в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите неодинакова. Она меньше в случае окисления меди и больше – в случае её восстановления.

При изучении катодных процессов на меди и серебре была выявлена возможность осаждать на различных подложках в стационарных режимах светлые, плотные, компактные, мелкокристаллические покрытия.

ские покрытия.

Влияние скоростного режима при получении потенциодинамических зависимостей на скорость протекания электродных реакций указывает на то, что в кинетику этих реакций значительный вклад вносит непосредственно диффузионная кинетика, и скорость анодных и катодных процессов лимитируется концентрационными ограничениями на границе фаз “электрод – электролит”.

#### Заключение

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. Анодное растворение и катодное восстановление металлов возможно в стационарных режимах электролиза с заданием постоянного тока или потенциала. Существенное различие в значениях потенциалов металлов подгруппы меди в данных системах создает предпосылки для использования полученных результатов для разных технологических целей в получении и комплексной переработке драгоценного металлического сырья.

#### Список литературы:

1. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с.
2. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
3. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.
4. Анодное поведение металлов подгруппы меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах. / О.Л. Смирнова, Ю.Л. Кутенко, Е.С. Лазаренко // Вісник НТУ “ХП”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2013. – № 40. – С.155-161.
5. Электродные процессы на медном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах. / О.Л. Смирнова, Ю.Л. Кутенко, А.С. Ковальчук, О.Л. Матрунчик // Вісник НТУ “ХП”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХП”. – 2014. – № 40. – С.155-161.

### ELECTRODE PROCESSES FOR COPPER SUBGROUP METALS IN SOLUTIONS BASED ON ORGANIC LIGANDS

T. Zoti, O.L. Matrunchik, O.L. Smirnova

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. The reduction processes of metals copper subgroup in solutions for the cathode materials.

Key words: anode; dissolution; copper; silver; gold; thiocarbamide; citrate acid; potential; current density.