

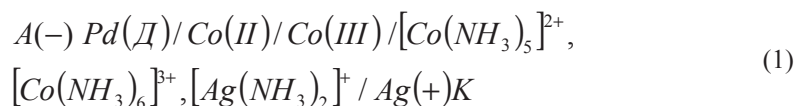
В.Д. Калугин, проф., д-р хим. наук,
 М.В. Кустов, доц., канд. техн. наук,
 В.В. Тютюник, ст. науч. сотр., д-р техн. наук
 НУГЗ Украины, г. Харьков;
 Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук,
 НТУ «ХПИ», г. Харьков;
 О.В. Сидоренко доц., канд. техн. наук
 ХНПУ им. Г.С. Сковороды, г. Харьков

УСТАНОВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ОБРАТИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

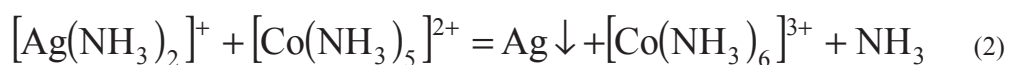
Явление обратимости ряда напряжений Н.Н. Бекетова связано, как утверждал сам автор, с изменением химического состава раствора в межфазном слое, что определяет возможности дальнейшего протекания процесса в заданном направлении.

В данной работе исследование особенностей кинетики химического восстановления серебра на активированной поверхности диэлектрика выполнено с использованием метода хронопотенциометрии.

Электрохимическая цепь общей Ох-Red системы имеет вид:



Электрохимическая система (1) работает на основе термодинамического разрешения реакции восстановления $[Ag(NH_3)_2]^+$:



Задача исследования – выяснить причины быстрого снижения скорости серебрения (до нуля) во времени. Для решения поставленной задачи представлены результаты сравнительного анализа E_0 и $E_{ст.}$ на различных электродах в различных по составу растворах (табл. 1, 2). Для рабочего раствора установлена малая фактическая величина ΔE (20 мВ), которая имеет в процессе осаждения (табл. 3) тенденцию к обратимости. Согласно рис. 1, (кр. 5, 6), явление обратимости потенциалов систем (3) и (4), когда $\Delta E = 0$, наблюдается при $\tau \approx 30$ мин., что находится в полном соответствии с экспериментом по химическому серебрению диэлектриков.

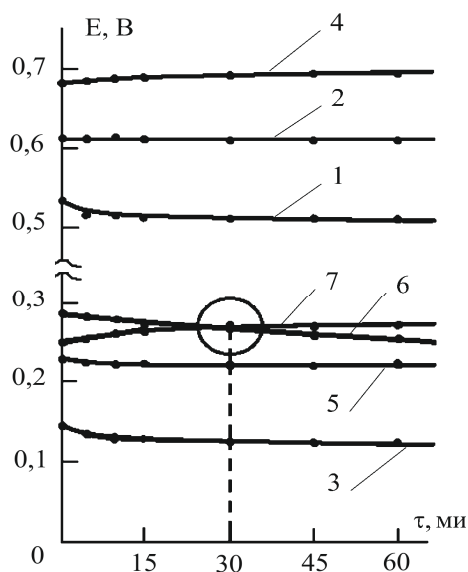


Рисунок 1 – Хронопотенциометрия Pt-электрода в растворах различного состава (моль/л):

1 – CoSO_4 (0,15); 2 – CoSO_4 (0,15) + NH_4HSO_4 (0,50); 3 – CoSO_4 (0,15) + NH_4HSO_4 (0,50) + NH_3 (2,00); 4 – AgNO_3 (0,03); 5 – AgNO_3 (0,03) + NH_3 (2,00); 6 – AgNO_3 (0,03) + NH_3 (2,00) + NH_4HSO_4 (0,50); 7 – AgNO_3 (0,03) + NH_3 (2,00) + NH_4HSO_4 (0,50) + CoSO_4 (0,15)

Таблица 1 – Стандартные (E^0) и стационарные ($E_{\text{стац.}}$) потенциалы различных металлов в растворах различной химической природы.

Me/Me^{n+} , $a = 1$	E^0 , В [4]	$\text{Me}/\text{MeL}_m^{n+}$, $a = 1$	E^0 , В [4]	ΔE , В
Pt/ Pt^{2+}	+1,190	Pt/ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,521	0,669
a) Ag/ Ag^+	+0,800	б) Ag/ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	+0,373	0,427
Ni/ Ni^{2+}	-0,250	Ni/ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,490	0,240
Co/ Co^{2+}	-0,277	Co/ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,420	0,143
Me/Me^{n+} (C), L_1(C), L_2(C)			$E_{\text{стац.}}$, В	ΔE, В
1. Pt/ CoSO_4 (0,15 M)			+0,515	
в) 2. Ni/ CoSO_4 (0,15 M)			+0,100	
3. Co/ CoSO_4 (0,15 M)			-0,200	
1. Pt/ CoSO_4 (0,15 M) + NH_4HSO_4 (0,50 M)			+0,615	
г) 2. Ni/ CoSO_4 (0,15 M) + NH_4HSO_4 (0,50 M)			+0,135	
3. Co/ CoSO_4 (0,15 M) + NH_4HSO_4 (0,50 M)			-0,085	
1. Pt/ CoSO_4 (0,15 M) + NH_4NSO_4 (0,50 M) + NH_3 (2,00 M)			+0,125	
д) 2. Ni/ CoSO_4 (0,15 M) + NH_4NSO_4 (0,50 M) + NH_3 (2,00 M)			-0,150	
3. Co/ CoSO_4 (0,15 M) + NH_4NSO_4 (0,50 M) + NH_3 (2,00 M)			-0,325	

Высказано предположение, что процессы перекоординации лигандов – $\text{L}(\text{NH}_3)$ приводят к частичной или полной обратимости потенциалов подсистем в) 1 и а) 3, в результате чего процесс металлизации частично или полностью прекращается, что соответствует закономерностям ряда напряжений (обратимости ряда в зависимости от химического состава).

Таблица 2 – Реальные потенциалы ($E_{ст}$) Pt-электрода в растворе химического серебрения и в растворах его компонентов

Под- система	№ п/п	Рабочая электродная система	
		$Me(Pt)/Me^{n+}$ (с), L_1 (с), L_2 (с)	$E_{ст}, В$
а)	1	Pt/AgNO ₃ (0,03 M)	-0,690
	2	Pt/AgNO ₃ (0,03 M) + NH ₃ (2,00 M)	-0,225
	3	Pt/AgNO ₃ (0,03 M) + NH ₄ HSO ₄ (0,50M) + + NH ₃ (2,00 M)	-0,265
б)	1	Pt/CoSO ₄ (0,15 M)	-0,515
	2	Pt/CoSO ₄ (0,15 M) + NH ₄ HSO ₄ (0,50 M)	-0,615
	3	Pt/CoSO ₄ (0,15 M) + NH ₄ HSO ₄ (0,50 M) + + NH ₃ (2,00 M)	-0,125
в)	1	Pt/AgNO ₃ (0,03 M) + NH ₃ (2,00 M) + + NH ₄ HSO ₄ (0,50 M) + CoSO ₄ (0,15 M)	-0,245

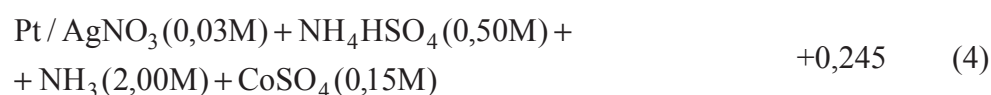
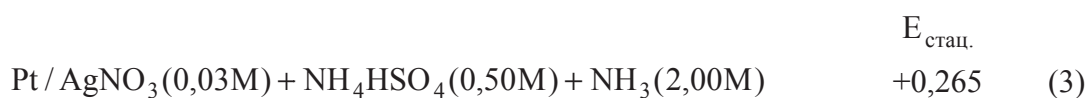


Таблица 3 – Динамика изменения E_{Pt} (В) подсистем а) 3 и в) 1 (табл. 2) во времени опыта (τ)

Подсистема	Время, мин					
	0	5	15	25	35	60
а) 3	0,265	0,263	0,265	0,262	0,260	0,260
в) 1	0,245	0,255	0,260	0,265	0,265	0,275

Таблица 4 – Константы устойчивости некоторых ионных равновесий

КО	L	КЧ	Реакции комплексообразования (ионные равновесия)	lg β
Ag ⁺	NH ₃	1	Ag ⁺ + NH ₃ ⇌ [AgNH ₃] ⁺	3,31
		2	Ag ⁺ + 2NH ₃ ⇌ [Ag(NH ₃) ₂] ⁺	7,22
Co ²⁺	NH ₃	5	Co(NH ₃) ₄ ²⁺ + NH ₃ ⇌ [Co(NH ₃) ₅] ²⁺	5,13
		6	Co ²⁺ + 6NH ₃ ⇌ [Co(NH ₃) ₆] ²⁺	4,39
Co ³⁺	NH ₃	5	Co(NH ₃) ₄ ³⁺ + NH ₃ ⇌ [Co(NH ₃) ₅] ³⁺	5,07
		6	Co ³⁺ + 6NH ₃ ⇌ [Co(NH ₃) ₆] ³⁺	35,21

Характер поведения NH₃-групп в процессе химического восстановления Ag⁺-ионов подтверждается уравнением Нернста для потенциала электрода в нестационарных условиях:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (5)$$

Для нашей системы сомножитель второго слагаемого в (5) соответствует записи:

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}} \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что с уменьшением концентраций [Ag⁺]- и [Co²⁺]- и с увеличением [Co³⁺]-ионов, второе слагаемое уравнения (5) принимает более отрицательные значения, и в результате потенциал системы становится менее положительным.

Для подтверждения изложенных представлений о причинах обратимости электродных потенциалов подсистем в) 1 и а) 3 (табл. 2) проанализированы константы устойчивости (β) комплексов с катионами металлов: Ag⁺, Co²⁺ и Co³⁺ в растворах с ионной силой I = 0,2 ÷ 0,5.

В таблице 4 представлены константы устойчивости ($\lg \beta$) комплексообразующих (КО) ионов с максимальным и предшествующим ему координационными числами (КЧ).

Установлено, что отношение концентраций $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, при расчетах по уравнению (6), увеличивается, что подтверждается также изменением характера соотношения соответствующих констант устойчивости – $[\beta(\text{Co(III)}) \cdot \beta(\text{Ag(I)})] / \beta(\text{Co(II)})$.

1. Методом хронопотенциометрии установлено, что снижение скорости серебрения во времени до нуля связано с перераспределением лигандных групп (NH_3) от Ag^+ - и Co^{2+} -ионов-комплексообразователей (в момент восстановления и окисления их соответственно) к Co^{3+} -катионам (образуются комплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$).

2. Показано, что перераспределение L-групп по п.1 приводит к эффекту обратимости электрохимических потенциалов подсистем, определяющему возможность дальнейшего осуществления процесса химического серебрения диэлектриков по автокаталитическому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Тютюник В.В., Бородкина А.О. Использование хронопотенциометрии при исследовании особенностей кинетики восстановления серебра на активированной поверхности диэлектрика // Сб. матер. II Междунар. конф.: Прикладная физико-неорганическая химия - Симферополь. – 2013. – С. 89.

2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Бешенцева О.А. Установление восстановительных свойств Ox-Red-системы Co(II)/Co(III) в реакции химического серебрения диэлектриков методом хронопотенциометрии // Укр. хім. журнал. – Київ: НАНУ, ІЗНХ ім. В.І. Вернадського, - №11-12. – 2013. – С.115 -119.