

UDC 541.138.3:546

KINETICS AND MECHANISM OF REDUCTION OF THE IONS COPPER (II) FROM DIMETHYLSULPHOXIDE ELECTROLYTES

A.K. Mamyrbekova, A.M. Serikbayeva*, A.K. Mamyrbekova*

aizhan_akm@mail.ru, aigul_akm@mail.ru

M. Auezov South Kazakhstan state university,

*Kazakhstan engineering-pedagogical university of Friendship of people, Shymkent, Kazakhstan

Key words: Electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalohydrate of copper nitrate (II), voltamperogramma, kinetic parameters.

Abstract. In work the electrochemical behaviour of copper(II) in dimethylsulphoxide solutions of copper nitrate (II) is investigated. The electroreduction of the complex ions of copper(II) of the composition $[\text{Cu}(\text{DMCO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ is proceeding in two-stage on the adsorbate molecules of organic solvent electrode. The main kinetic parameters (coefficients of transfer (α), heterogeneous constant of velocity (k_s) and effective energy of activation ($A_{3ф}$)) of process electroreduction of the ions copper(II) in dimethylsulphoxide, witnessing about quasi-reversible of process were determined. The general velocity of cathodic process brakes of more slow second stage, having the mixed nature of control, as compared with stage transfer of first electron was shown.

УДК 541.138.3:546

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) ИЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.К. Мамырбекова, А.М. Серикбаева*, А.К. Мамырбекова*

aizhan_akm@mail.ru, aigul_akm@mail.ru

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова;

* Казахстанский инженерно-педагогический университет Дружбы народов,
Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди(II), вольтамперограмма, кинетические параметры.

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение меди(II) в диметилсульфоксидных растворах тригидрата нитрата меди(II). Показано, что разряд комплексных ионов Cu^{2+} состава $[\text{Cu}(\text{DMCO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, протекающий на адсорбированном молекулами органического растворителя электроде, является двухстадийным. Оценены основные кинетические параметры (коэффициент переноса (α), гетерогенная константа скорости (k_s), эффективная энергия активации ($A_{3ф}$)) электровосстановления ионов меди(II), позволяющие установить, что процесс разряда ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в органической среде является квазиобратимым, и лимитирующей стадией суммарного катодного процесса является вторая стадия, имеющая смешанную природу, по сравнению со стадией переноса первого электрона.

Органический диполярный растворитель – диметилсульфоксид (ДМСО), характеризующийся высоким донорным числом ($\text{DN} = 29,8$), обладает способностью к образованию комплексов с некоторыми ds-металлами [1] и высокой адсорбируемостью на металлах [2]. Молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, как катионотропные, образуют довольно прочные комплексы с ионами меди (II). Известны также, устойчивые в водной среде, $[(\text{CH}_3)_2\text{SONO}_3]$ комплексы.

Анализ электронной структуры молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [3] и особенностей металлической решетки меди [4] позволяет сделать заключение о наиболее вероятной ориентации адсорбированных молекул ДМСО атомом кислорода к металлу. Ранее нами были исследованы физико-химические свойства растворов кристаллогидрата нитрата меди (II) в ДМСО в интервале концентраций 0,01-2,8 М и температурах 15-45 °С, показана возможность электроосаждения меди из этих растворов и на

этой основе разработан электролит меднения. Установлена хорошая растворимость тригидрата нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. Содержание воды в смесях с ДМСО в молярных соотношениях, не превышающих величин порядка 1:9, незначительно влияет на физико-химические свойства органического растворителя.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики и механизма электровосстановления ионов меди(II) в диметилсульфоксидных растворах нитрата меди(II).

Закономерности кинетики катодных процессов при электроосаждении меди из диметилсульфоксидных растворов тригидрата нитрата меди изучали потенциодинамическим методом. Все электрохимические измерения проводили в трехэлектродной термостатированной ячейке при 25-65 °С, с разделенным катодным и анодным пространством диафрагмой из пористого стекла. Фоновый электролит – 0,5 М раствор LiClO_4 . В качестве электрода сравнения использовали серебряный электрод $\text{Ag}/0,01 \text{ M AgNO}_3$ в ДМСО, потенциал которого измерен нами относительно насыщенного ртутно-сульфатного электрода $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, 1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ и в пересчете на водородную шкалу составил +0,3 В. Рабочим электродом служила Pt проволока площадью 0,0963 cm^2 , которую предварительно активировали в концентрированной азотной кислоте по методике, предложенной в [5]. Потенциодинамические поляризационные измерения выполняли с помощью потенциостата ПИ-50.1.1. Кривые ток-потенциал регистрировали самописцем Endim 622.01 при скорости развертки потенциала 0,02-0,2 В/с. Ячейку перед опытом в течение 1 ч продували аргоном.

Закономерности кинетики катодных процессов электрохимического осаждения меди из диметилсульфоксидных растворов кристаллогидрата нитрата меди изучали в потенциодинамическом режиме в 0,004 М растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО в пределах температур 298-328 К.

При температуре 298 К катодные вольтамперограммы представляют кривые с двумя четко выраженными максимумами токов (рисунок 1), что свидетельствует о двуступенчатом разряде сольватоккомплексов меди(II) $[\text{Cu}(\text{ДМСО})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, на адсорбированном молекулами диметилсульфоксида электроде, который схематично можно представить в виде:

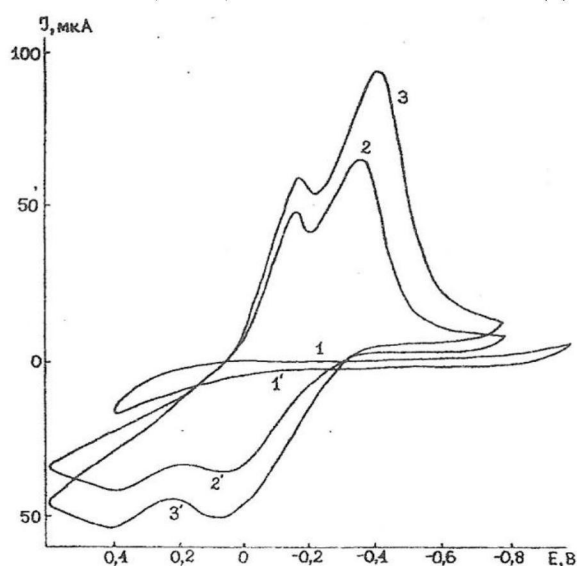
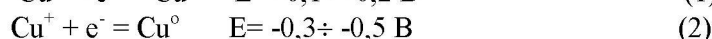
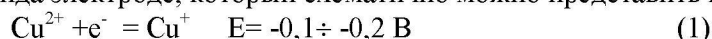


Рис.1. Циклические полярограммы Cu^{2+} в 0,004 М растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде при $T=298 \text{ K}$: 1 – 0,05 В/с, фон 0,5 М LiClO_4 в ДМСО; 2 – 0,05 В/с; 3 – 0,1 В/с.

Формирование диметилсульфоксидных комплексов меди(II) и образование достаточно плотного адсорбированного слоя на катоде, состоящего из молекул органического растворителя, приводят к определенному торможению и сдвигу потенциала восстановления ионов меди(II) в более электроотрицательную область ($E = -0,5 \text{ В}$), которое, как известно из теории, способствует образованию мелкокристаллических покрытий. При температурах 308-328 К на поляризационных кривых наблюдается третья волна (рисунок 2), которая лежит в более глубокой области электроотрицательных потенциалов. Вероятно, этот максимум соответствует восстановлению нитрат-ионов:



Повышение температуры до 308 К и выше, очевидно, способствует частичной десорбции растворителя, разрыву водородных связей между молекулами H_2O и $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$, вызывая разрушение гетероядерных комплексов, усиливаются флуктуации структуры, связанные с распадом и нитратных комплексов. Следовательно, эти процессы благоприятствуют ускорению процесса восстановления нитрат-ионов, менее сольватированных молекулами органического растворителя, что и обуславливает их большую реакционную способность с ростом температуры.

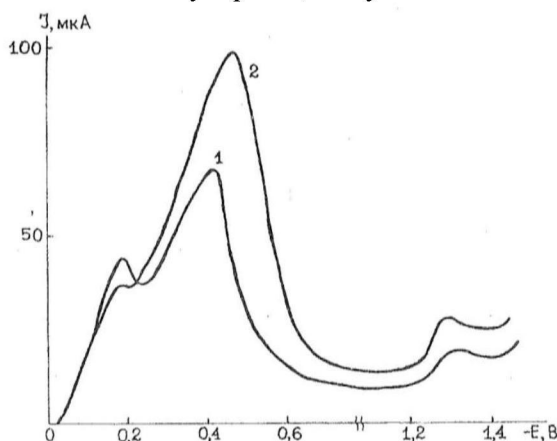


Рис.2. Катодные поляризационные кривые восстановления меди из 0,004 М раствора тригидрата нитрата меди(II) в диметилсульфоксиде при T= 308 К

По данным поляризационных измерений рассчитаны коэффициенты переноса ионов меди (α) (таблица 1), гетерогенные константы скорости (k_s) (таблица 2), эффективные энергии активации процесса электровосстановления ионов меди(II) ($A_{эф}$). Расчет кинетических параметров (α , k_s) проведен при температурах 298-308 К.

Таблица 1 – Значения коэффициентов переноса (α) разряда ионов меди(II) в диметилсульфоксиде

T, К	V, В/с			
	0,02	0,05	0,10	0,20
для первой стадии $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+ (\alpha_1)$				
298	0,34	0,27	0,24	0,20
308	0,41	0,29	0,25	0,24
для второй стадии $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu} (\alpha_2)$				
298	0,37	0,13	0,15	0,08
308	0,45	0,13	0,23	0,15

Таблица 2 – Гетерогенные константы скорости (k_s) разряда ионов меди(II) в диметилсульфоксиде

T, К	V, В/с			
	0,02	0,05	0,10	0,20
для первой стадии ($k_{s1} \cdot 10^3, \text{смс}^{-1}$) $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$				
298	4,55	2,29	2,72	2,13
308	10,8	3,79	3,9	4,04
для второй стадии ($k_{s2} \cdot 10^4, \text{смс}^{-1}$) $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$				
298	2,98	3,24	3,02	3,18
308	2,83	4,65	1,61	4,34

Низкие значения коэффициентов переноса процесса разряда ионов меди(II) позволяют сделать заключение о том, что стадия переноса второго электрона является значительно более медленной, то есть, очевидно, что торможение осуществляется на собственно электрохимической стадии.

Расчет гетерогенных констант скоростей электродных процессов проводили по уравнению Мацуды. Как видно из таблицы 2, гетерогенные константы скорости второй стадии разряда комплексов меди(II) на порядок ниже гетерогенных констант скоростей первой ступени процесса. Низкие значения α и k_s , характеризующие разряд меди(II) из диметилсульфоксидного электролита, позволяют рассматривать вторую стадию как наиболее медленную в суммарном электродном процессе.

Расчитанные из температурно-кинетических зависимостей значения эффективной энергии активации $A_{эф}$ для первой стадии процесса в изученном температурном интервале 298-328 К равны $7,52 \pm 2,4$ кДж/моль, для второй стадии процесса наблюдается незначительное повышение энергии активации до $17,45 \pm 1,6$ кДж/моль. Полученные невысокие значения $A_{эф}$ и независимость их от перенапряжения свидетельствуют о диффузионном контроле электрохимического процесса разряда комплексов меди(II) в диметилсульфоксиде.

Анализ констант скоростей электродного процесса восстановления комплексов меди(II), согласно критериям по Мацуде и Аябе, свидетельствует о квазиобратимом протекании восстановления ионов меди(II) на катоде. Решающее влияние на скорость процесса в целом оказывают скорость второй стадии восстановления ионов меди(II), являясь более медленной и имеющей, вероятно, смешанную природу контроля.

Таким образом, исследования кинетических закономерностей электродных процессов при электроосаждении меди из диметилсульфоксидного электролита показали, что электровосстановление ионов меди (II) протекает в две стадии: в области потенциалов $0,1 \div 0,2$ В лимитирующей стадией является стадия разряда, а в области потенциалов $-0,1 \div 0,5$ В торможение процесса электроосаждения меди имеет диффузионную природу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Савенко П.В., Трачук С.В. Электроосаждение меди из неводных растворов. Киев. Деп. в Укр НИИТИ 858-Ук 88. 17 с.
- [2] Гусельникова О.В., Образцов С.В. Электроосаждение металлов и сплавов из неводных электролитов. Деп. в ОНИИТЭхим. Черкассы, 1989. N826-XII 89. 58 с.
- [3] Вахидов Р.С. Электроосаждение меди из неводных растворов// Электрохимия. 1994. Т.30, №97. С. 1165-1166.
- [4] Вахидов Р.С., Мамырбекова А.К., Джемилев У.М., Селимов Ф.А., Старченко А.А. Электроосаждение меди из диметилсульфоксидных растворов кристаллогидрата нитрата меди (II)/Тез. докл. X Всеросс. совещ. «Совершенствованию технологий гальванопокрытий». Киров: Изд. ВятГТУ, 1997. С.112.
- [5] Кудрявцева Н.Т., Вячеславова П.М. Практикум по прикладной электрохимии. Л.:Химия, 1980. 259с.

REFERENCES

- [1] Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdenie medi iz nevodnykh rastvorov. Kiev. Dep. v Ukr NIINTI 858, 1988. 17 s. (in Russ.)
- [2] Gusel'nikova O.V., Obratsov S.V. Elektroosazhdenie metallov i splavov iz nevodnykh elektrolitov. Dep. v ONIITEKhim. Cherkassy, 1989. N826-XII 89. 58 s. (in Russ.)
- [3] Vakhidov R.S. *Elektrokhimiia*. 1994. T.30, №97. 1165-1166 (in Russ.).
- [4] Vakhidov R.S., Mamyrbekova A.K., Dzhemilev U.M., Selimov F.A., Starchenko A.A. *Tez. dokl. X Vseross. soveshch. «Sovershenstvovaniye tekhnologii gal'vanopokrytii»*. Kirov: Izd. ViatGTU, 1997. 112 (in Russ.).
- [5] Kudriavtseva N.T., Viacheslavova P.M. *Praktikum po prikladnoi elektrokhemii*. L.:Khimiia, 1980. 259 s. (in Russ.).

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДТІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР ОРТАСЫНДА МЫС(II) ИОНДАРЫНЫҢ ТОТЫҚСЫЗДАНУ ПРОЦЕСІНІҢ КИНЕТИКАСЫ ЖӘНЕ МЕХАНИЗМІ

А.К. Мамырбекова, А.М. Серикбаева, А.К. Мамырбекова**

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, *Қазақстан инженерлі-педагогикалық халықтар Достығы университеті, Шымкент, Қазақстан

Тірек сөздер: Электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, вольтамперограмма, кинетикалық параметрлері.

Аннотация. Жұмыста мыс(II) нитратының тригидраты диметилсульфоксидті ерітінділерде мыстың(II) электрохимиялық қасиеттері зерттелген. Құрамы $[Cu(DMSO)_4(H_2O)_2]^{2+}$ сәйкес болатын мыс(II) комплексті иондарының разрядталуы органикалық еріткіш молекулалары адсорбцияланған электродта екі сатылы жүретіндігі көрсетілген. Мыс(II) иондарының диметилсульфоксид ерітіндісінде электродта тотықсыздану процесінің негізгі кинетикалық параметрлері (тасымалдану коэффициенті (α), гетерогенді жылдамдық константасы (k_s), эффективті активтену энергиясы ($A_{эф}$)) анықталған, ал олар процесінің квазиқайтымды сипатта жүретіндігін дәлелдейді. Электрохимиялық жолмен мысты тұндыру бірінші сатыға қарағанда екінші сатысы бәсеңдеу жүретіндігі екінші сатысы диффузиялық, электрохимиялық табиғатта ие болатындығы анықталды.