ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 381–384

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.552;544.653;543.632.564

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В РАСТВОРЕ 1,2-ДИАМИНОЭТАНА

© 2019 г. М. Д. Веденяпина[a,*], В. В. Кузнецов[a,**], Н. Н. Махова[a,***], Д. И. Родикова[a,****]

[a] Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

**e-mail: kuz@ioc.ac.ru

***e-mail: mnn@ioc.ac.ru

****e-mail: ultradi@list.ru

Поступила в редакцию 24.05.2018 г.

Изучен процесс коррозии Au анода в растворе 1,2-диаминоэтана (ЭДА) методом гравиметрии. Обнаружено, что продукты коррозии Au электрода в гальваностатических условиях восстанавливаются на стальном катоде с образованием электролитического осадка Au. Изучена кинетика электрохимической коррозии золота в среде ЭДА. Показано образование в растворе комплекса Au с ЭДА и предложена его структура.

Ключевые слова: 1,2-диаминоэтан, Au анод, стальной катод, кинетика, коррозия, комплекс

DOI: 10.1134/S0044453719020316

В работах [1–3] нами впервые было описано явление анодной коррозии золотого электрода в среде диазиридинов и 1,3-диаминопропана. Коррозия в растворах этих соединений протекает с образованием комплексов золота, которые затем восстанавливаются на катоде. Показано также, что в некоторых случаях в объеме раствора образуется коллоидное золото и возможно образование золотого зеркала на поверхности электрохимической ячейки. Было найдено, что скорость коррозии золотого анода и вторичных реакций с участием золота существенно зависят от природы исследованных аминосоединений. Для 1,3-диаминопропана анодные пики тока на ЦВА смещены на 0.3–0.5 В в более катодную область, чем для диазиридинов, на основании чего можно было сделать вывод, что 1,3-диаминопропан должен легче вызывать коррозию золота, чем диазиридины. В работе [4] нами было исследовано электрохимическое поведение Au электрода в слабоосновных растворах этилендиамина, 1,2-диаминопропана, 1,3-диаминопропана и 1,4-диаминобутана методом циклической вольтамперометрии. Показано, что этилендиамин (ЭДА) проявляет наибольшую активность в анодном растворении золота в ряду изученных диаминов. Для более детального изучения процесса коррозии золота в слабоосновном растворе ЭДА представляло интерес изучить его кинетику с помощью метода гравиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался ЭДА фирмы “ACROS”. Рабочие растворы были приготовлены на бидистиллированной воде. K_2CO_3 имел квалификацию “ч. д. а.”. pH растворов измеряли с помощью pH-метра pH-150 МИ и стеклянного электрода.

Анодную коррозию золота проводили в двухэлектродной ячейке без разделения анодного и катодного пространства. Анодом и катодом служили золотая и стальная проволоки диаметром 0.3 мм соответственно. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме. Концентрация ЭДА в 0.05 М растворе K_2CO_3 составляла 1.0 моль/л, объем раствора был равен 20 мл. Взвешивание электродов проводили на электронных аналитических весах ABJ220-4NM фирмы Kern (USA) (d = 0.0001 г).

Для выделения комплексного соединения Au с ЭДА, образующегося в процессе электролиза с использованием Au электрода, реакционный раствор оставляли в открытом стеклянном кристаллизаторе до полного испарения воды при комнатной температуре. Образующийся твердый остаток экстрагировали метанолом (2 × 50 мл) и растворитель удаляли, выдерживая метанольный раствор в открытом стеклянном кристаллизаторе ~6 ч при 30–35°C.

Спектры ЯМР ^{1}H, образовавшегося комплексного соединения регистрировали на спектромет-

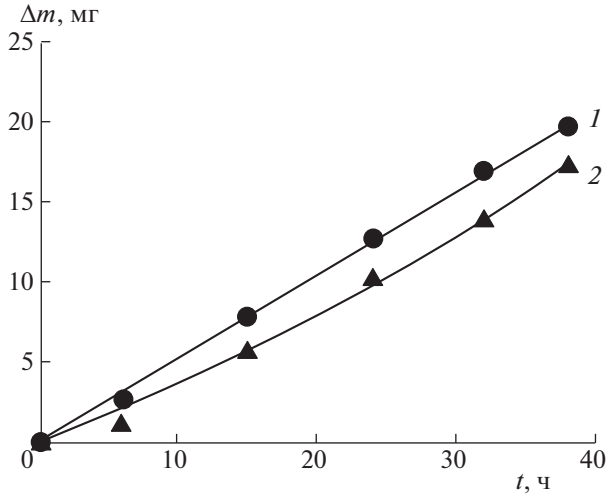

Рис. 1. Кинетика анодного растворения металлического золота в растворе ЭДА при силе тока 10 мА и $C = 1.0$ моль/л; *1*(Δm_{corr}) – убыль массы золотого анода, *2*(Δm_{dep}) – масса катодного осадка металлического золота.

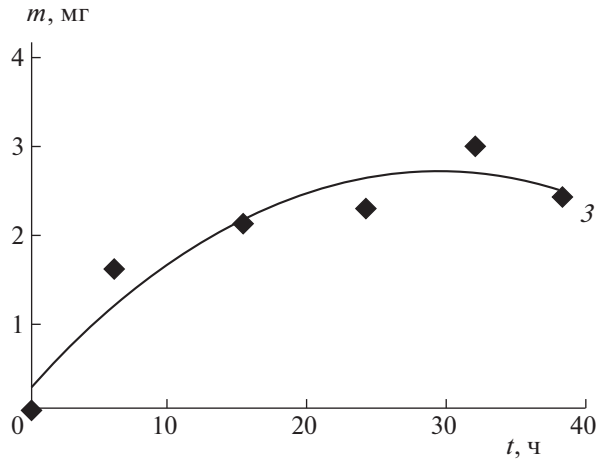

Рис. 2. Расчетная масса золота (Δm_{sol}), находящегося в растворе ЭДА при силе тока 10 мА и $C = 1.0$ моль/л.

ре “Bruker AM-300” (300 МГц), спектры ЯМР ^{13}C – на спектрометре “Bruker AM-300” (75.47 МГц), ИК-спектры регистрировали на приборе “Bruker “Alpha”” в прессовке с KBr.

Спектрофотометрический анализ комплексного соединения, полученного после электролиза ЭДА, проводили на спектрофотометре Hitachi U-1900. При скорости 400 нм/мин в диапазоне длины волны от 220 нм до 800 нм.

Микроструктуру электродов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-STEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–30 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм. ЭДС – исследование образцов было осуществлено с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max. Исследованный раствор, полученный в результате электролиза ЭДА, наносили на графитовый брусок с последующим высушиванием в вакууме. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, графитовый брусок фиксировали при помощи проводящей липкой ленты, а образцы проволок – при помощи двух винтов. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [5, 6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и в работе [3], при проведении электролиза ЭДА при силе тока 10 мА на Au электроде последний подвергается коррозии с потерей массы. При этом на катоде (стальной проволоке) осаждается металлическое золото. На рис. 1 приведена кинетика убывания массы золотого анода (Δm_{corr}) и роста массы катодного осадка (Δm_{dep}). Из разности этих величин рассчитывалась масса золота, находящегося в рабочем растворе (Δm_{sol}).

Найдено, что в процессе электролиза величина Δm_{corr} возрастает линейно, Δm_{dep} увеличивается экспоненциально, а величина Δm_{sol} с увеличением времени электролиза проходит через максимум через 30–35 часов (рис. 2). Сравнение этих данных с данными работы [3], в которой исследовался аналогичный процесс с 1,3-диаминопропаном, показывает их сходство.

Для интерпретации наблюдаемых кинетических зависимостей сумма реакций анодного растворения и катодного осаждения золота можно представить в виде системы дифференциальных уравнений [1]:

$$dm_1/dt = k_1,$$

$$dm_2E/dt = k_1 - k_2m_2,$$

$$dm_3/dt = k_2m_2,$$

где m_1, m_2 и m_3 – значения массы золота, переходящего с анода в раствор, осаждающегося из раствора на катод и находящегося в растворе в момент времени t. Решение этой системы уравнений с помощью системы Mathcad позволило найти значения k_1 и k_2, наиболее точно описывающие полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 1 и 2. Значения k_1 и k_2 равны 0.55 (мг/ч) и 0.11 (ч$^{-1}$) соответственно. Сравнивая эти данные и результаты расчетов констант для 1,3-ДАП [1], где значения k_1 и k_2 равны 0.38 (мг/ч) и 0.071 (ч$^{-1}$) соответственно, можно сделать вывод о более легко протекающем анодном процессе в среде ЭДА. Этот вывод подтверждается и полу-

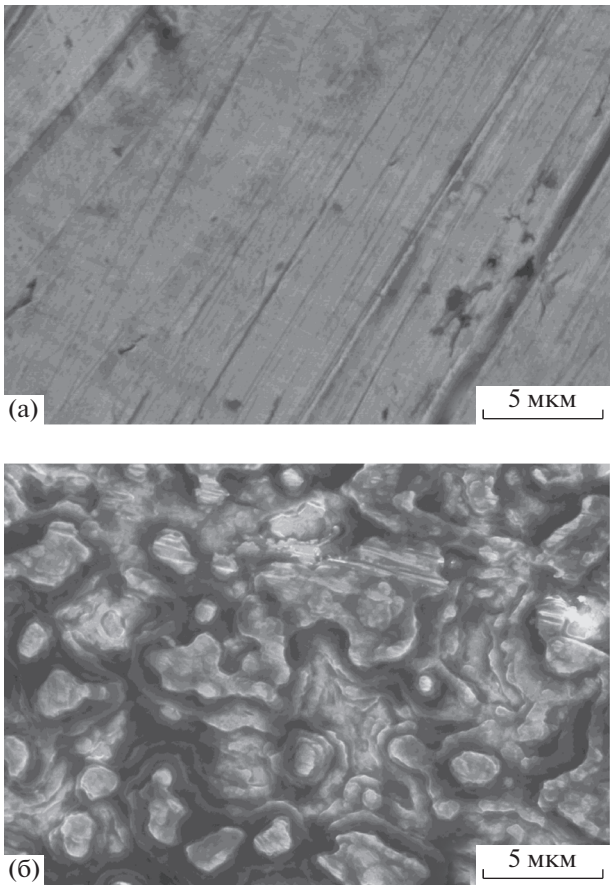

Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии поверхности золотого анода; а – до процесса электролиза; б – после процесса электролиза.

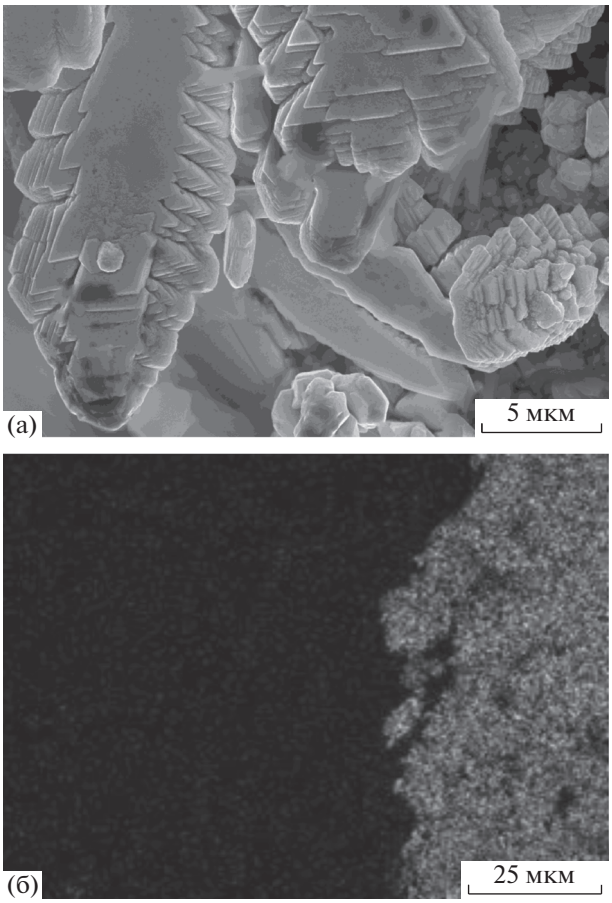

Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография поверхности стального катода с осадком Au (а) и изображение распределения осадка Au на поверхности стального катода (б).

ченными ЦВА в работе [4], в которой было обнаружено уменьшение величин максимумов катодных и анодных токов на ЦВА в среде 1,3-ДАП по сравнению со средой ЭДА и, соответственно, в увеличении значений потенциалов максимумов токов на анодных ветвях ЦВА. Катодный процесс осаждения золота в среде ЭДА протекает несколько интенсивнее, чем в 1,3-ДАП.

Элементный анализ выделенного комплекса показал, что содержание азота в нем равно 23.97%. Эти значения близки к значениям, рассчитанным для комплекса Au – ЭДА с соотношением металл-лиганд 1 : 3 (рассчитанное содержание N – 22.28%).

Комплексное соединение Au с ЭДА было изучено методом ЯМР. В спектрах ЯМР ^{1}H этого соединения наблюдается заметный слабопольный сдвиг основных групп сигналов по сравнению с соответствующими сигналами свободного ЭДА, что подтверждает факт комплексообразования. В спектре ЯМР ^{1}H в D_2O протоны С-метиленовых групп регистрируются в виде двух уширенных дублетов в области 2.85–3.05 и 3.15–3.30 м.д., тогда как, в спектре ЯМР ^{1}H в D_2O исходного ЭДА сигналы этих же протонов регистрируются в виде синглета в области 2.68 м.д. Таким образом, слабопольный сдвиг С-метиленовых протонов составил $\underline{\Delta}$ = 0.37 м.д. и $\underline{\Delta}$ = 0.55 м.д. В спектре ЯМР ^{1}H в DMSO-d^6 того же соединения, протоны С-метиленовых групп регистрируются в виде двух уширенных мультиплетов в области 2.71–2.80 и 3.05–3.11 м.д. Тогда как, в спектре ЯМР ^{1}H в DMSO-d^6 исходного ЭДА сигналы этих же протонов регистрируются в виде синглета в области 2.49 м.д. (DMSO δ = 2.52 м.д.) Таким образом, слабопольный сдвиг С-метиленовых протонов составил $\underline{\Delta}$ = 0.27 м.д. и $\underline{\Delta}$ = 0.59 м.д. Однако более детальной информации о строении комплексного соединения из спектров ЯМР ^{1}H получить не удается, по-видимому, из-за высокой скорости обмена между лигандом и атомом золота в растворе. Уменьшить же скорость обмена, например в $CDCl_3$ путем снижения температуры не удается вследствие низкой растворимости комплекса зо-

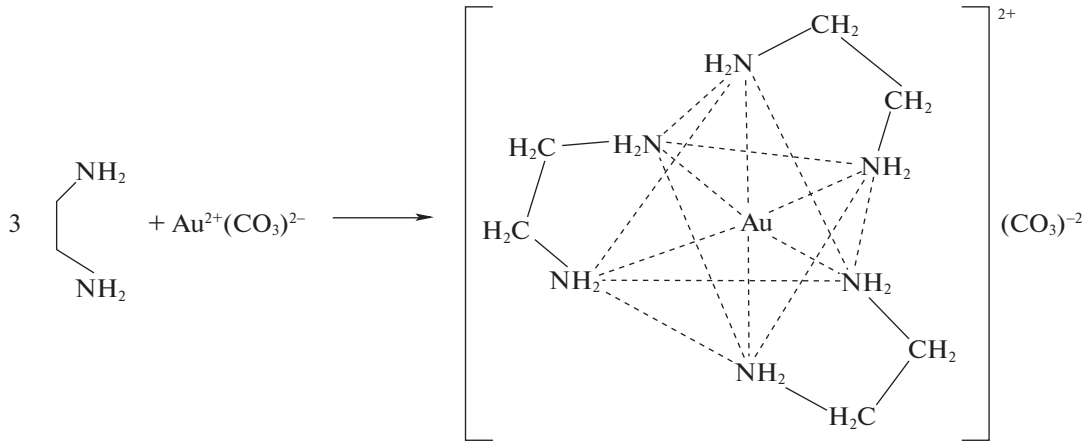

Рис. 5. Вероятная структура комплекса Au с ЭДА – карбонат трис(1,2-диаминоэтан) золота(II).

лота в этом растворителе и как следствие выпадения его из раствора.

В ИК-спектре вероятного координационного соединения $Au^{2+}CO_3^{2-}$ с ЭДА в области валентных колебаний NH_2-группы наблюдается характерное низкочастотное смещение основной полосы валентных колебаний $\nu(NH_2)$ на $\Delta\nu = 48$ см$^{-1}$ – от 3355 см$^{-1}$ в свободном лиганде (ЭДА) до 3307 см$^{-1}$ в координационном соединении. Это указывает на координацию NH_2-группы с атомом золота. Об участии аминогруппы в координации свидетельствует также высокочастотное смещение полосы веерных колебаний аминогруппы $\omega(NH_2)$ свободного лиганда (ЭДА) с 915 до 1161 см$^{-1}$ в ИК-спектре образующегося координационного соединения. Аналогичное высокочастотное смещение от 940 до 1164 см$^{-1}$ наблюдается и в спектрах комплексов солей Cu^{2+} с этилендиамином [7].

Координационное соединение и его водный раствор были окрашены в рыжий цвет и имели полосу поглощения в видимой части спектра с максимумом в области 550 нм.

Из результатов электронно-микроскопического исследования (рис. 3 и рис. 4) видно, что Au анод в процессе электролиза в среде ЭДА корродировал (рис. 3б), а на поверхности стального катода образовался катодный осадок Au в виде кристаллов (рис. 4а). ЭДС-исследование химического состава поверхности стального катода показало распределение Au на поверхности катода (рис. 4б). Изучение раствора ЭДА после электролиза методом электронной микроскопии показало отсутствие в нем металлического золота, на основании чего можно сделать вывод, что Au в растворе присутствует только в виде комплексного соединения.

По аналогии с комплексами, полученными на основе солей переходных металлов и соединений–лигандов, содержащих бисаминоалкильные фрагменты в молекуле – этилендиамина [8], 1,2-бис(2-аминоэтил)диазиридина [9], 1-(2-аминоэтил)-2-метилдиазиридина [9] и 6,6'-бис(1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана) [10], строение которых подробно изучено, в том числе с помощью РСА, можно предположить, что образующиеся в нашем случае координационное соединение золота с ЭДА может иметь октаэдрическую структуру, представленную на рис. 5.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симакова А.П., Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 2. С. 344.
2. *Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В., Махова Н.Н. и др.* // Там же. 2016. Т. 90. № 9. С. 1428.
3. *Веденяпина М.Д., Убушиева Г.Ц., Кузнецов В.В. и др.* // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1748.
4. *Vedenyapina M.D., Kuznetsov V.V., Rodikova D.I. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 181.
5. *Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С. и др.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 648.
6. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д. и др.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
7. *Dwara Kanath K., Sathyanarayana D.N.* // Bull. Soc. Chim. Belg. 1978. V. 87. № 9. P. 677.
8. *Синдицкий В.П., Дутов М.Д., Фогельзанг А.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 4. С. 944.
9. *Шевцов А.В., Петухова В.Ю., Кутепов С.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1910.
10. *Сыроешкина Ю.С., Ферштат Л.Л., Сыроешкин М.А. и др.* // Там же. 2009. № 5. С. 977.