ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ТІОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА (I): УТВОРЕННЯ ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$

Стезерянський Е.А., Омельчук А.О.
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, проспект Палладіна 32/34, 03680 Київ142, Україна
e-mail: stez@ionc.kiev.ua (Стезерянський Е.А.)

Дослідження особливостей катодного відновлення тіосульфатних комплексів золота (I) необхідно при розробці електролітів золочення для виготовлення мікроелектронних компонентів. У цій роботі вивчено вплив концентрації катіонів натрію на процес електрохімічного відновлення тіосульфатного комплексу золота (I). Робочі розчини містили 1 ммоль $л^{-1}$ $Na_3Au(S_2O_3)_2$, 18 ммоль $л^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ (соотношение Au : S_2O_3 1:20), 10 ммоль·$л^{-1}$ $Na_2B_4O_7$ и 60 - 500 ммоль·$л^{-1}$ $NaClO_4$, pH 9.2. В УФ - спектрах цих розчинів виявлена смуга поглинання з максимумом 260.7 нм, при цьому її оптична щільність зростає зі збільшенням концентрації катіонів Na^+ (Рис. 1). Присутність такої смуги в спектрі свідчить про утворення іонної пари комплексу з переносом заряду (ІРСТ) катіон натрію - аніон дітіосульфатаурата $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$.

$$Na^+ + [Au(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftarrows \{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}.$$

Величина константи стійкості комплексу ІРСТ, яка визначена методом Бенеші - Гільдебранда, дорівнює K_{IPCT} = 45.2, $\log_{10} K$ = 1.65, коефіцієнт екстинкції ε = 455 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$

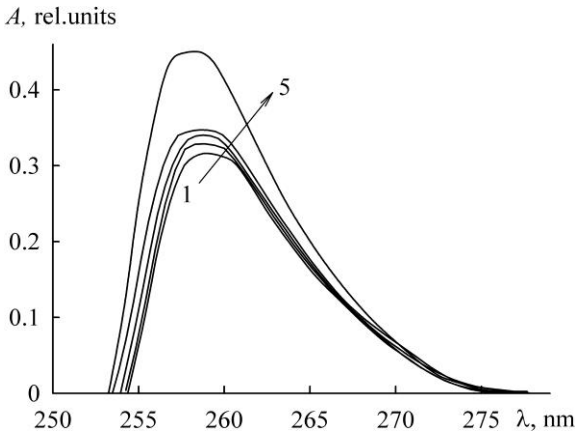

Рис. 1. Електронні спектри поглинання розчинів, що містять 1 ммоль·$л^{-1}$ $Au(S_2O_3)_2^{3-}$, 18 ммоль·$л^{-1}$ $S_2O_3^{2-}$, 10 ммоль·$л^{-1}$ $B_4O_7^{2-}$ і різну кількість Na^+. Концентрація катіонів Na^+, моль·$л^{-1}$: 1 -0.06; 2 – 0.07; 3 – 0.10; 4 – 0.12; 5 – 0.50 .

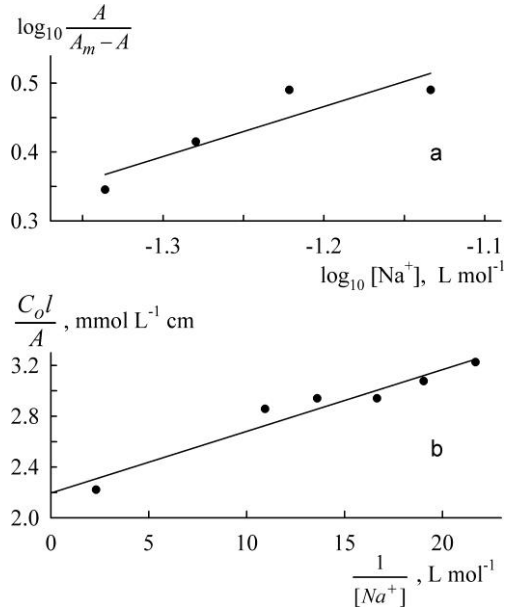

Рис. 2. Залежності величин поглинання в координатах $\log_{10} A/(A_{max} - A)$ від логарифма рівноважної концентрації іонів натрію (а) і в координатах Бенеші - Гільдебранда (б).

Електрохімічне відновлення тіосульфатних комплексів золота (I) на першій ділянці поляризаційній кривої (E ~ -0,80 - -0,82 В) протікає через шар адсорбованих на поверхні золотого електрода з'єднань (Рис. 3). З ростом катодної поляризації

відбувається десорбція деяких сполук і звільнення активних центрів на поверхні. На цих центрах відбувається процес відновлення комплексних частинок, який не ускладнений їх проникненням через шар адсорбованих з'єднань.

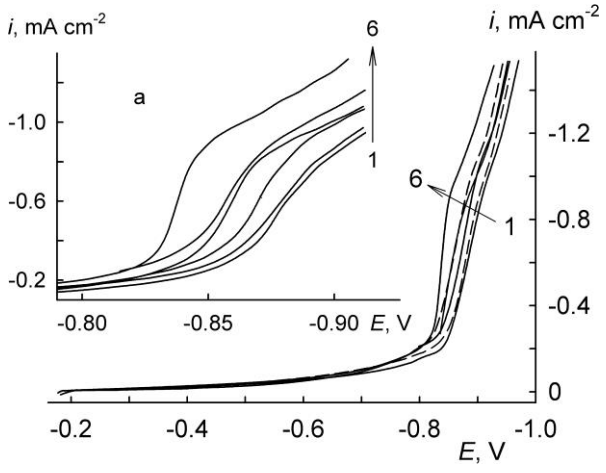

Рис. 3. Поляризаційні криві відновлення тіосульфатних комплексів золота (I) на золотому обертовому дисковому електроді, які отримані в розчинах з різною концентрацією катіонів Na^+, моль $л^{-1}$: 1 - 0.06; 2 – 0.07; 3 – 0.08; 4 – 0.10; 5 – 0.12; 6 – 0.50. n = 2500 об $мин^{-1}$. v = 5 мВ $с^{-1}$. На вставці (а) наведено ділянки поляризаційних кривих при потенціалах E = - 075 - -0.92 В.

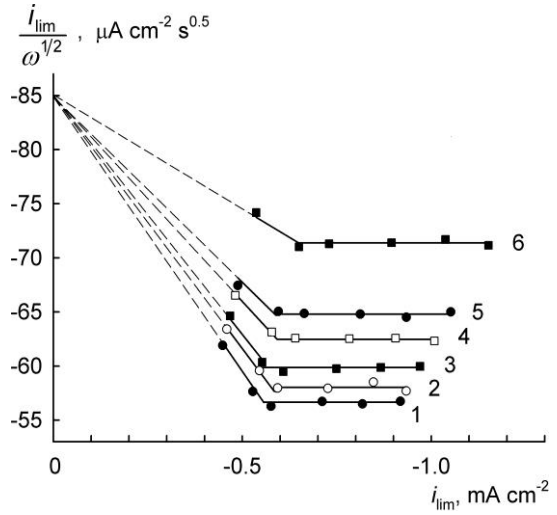

Рис. 4. Залежності $\frac{i}{\omega^{1/2}} - i$, що отримані в розчинах з різними концентраціями катіонів Na^+. Позначення концентрацій C_{Na+}, як на рис. 3.

Поляризаційні вимірювання на золотом ОДЕ показали, що величини $\frac{i}{\omega^{1/2}}$ лінійно зменшуються з ростом щільності струму i до досягнення постійних значень (Рис. 4). Це свідчить, що переносу електрона передує гомогенна хімічна реакція приєднання катіонів Na^+ і утворення електрохімічно активного комплексу ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$.

$$Na^+ + [Au(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftarrows \{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$$
$$\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}^- + e \rightleftarrows Au + 2\ S_2O_3^{2-} + Na^+.$$

Величина константи стійкості $K_{ІРСТ}$, яка отримана з даних поляризаційних вимірювань, склала 41.4, $\log_{10} K$ = 1.62 (іонна сила 0.10 - 0.12 моль $л^{-1}$). Ці значення близькі до величини K, визначених спектроскопічним методом.

Гетерогенна електрохімічна реакція протікає за механізмом відновної електрохімічної десорбції. Лімітуючою стадією процесу є десорбція з активного центру адсорбованій частинки ($S_2O_3^{2-}$ або інших) і сорбція ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$. Збільшення вмісту катіонів Na^+ підвищує концентрацію ІРСТ $\{Na^+[Au(S_2O_3)_2]^{3-}\}$ і прискорює перенос електрона.