

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.57

О МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНОГО
КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

А. Е. АГАДЖАНЯН, Э. М. МАКАРЯН,
К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и Г. Г. БАБАЯН

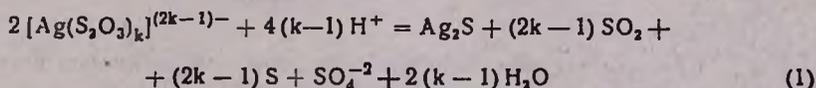
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 2 II 1982

Термодинамическим анализом и экспериментальным путем показано, что процесс разложения тиосульфатного комплекса серебра в кислой среде возможен и сопровождается выделением сульфида серебра, свободной серы, сернистого ангидрида и серной кислоты. На основании полученных данных предложен механизм реакции разложения. Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

В литературе мало сведений о механизме разложения тиосульфатного комплекса серебра, а имеющиеся данные поверхностные и неполные [1, 2]. Нами предпринята попытка изучения разложения тиосульфатных комплексов серебра в кислой среде. Предварительные опыты показали, что независимо от числа лигандов в комплексе разложение приводит к образованию сульфида серебра, серы, серной кислоты, сернистого газа, и по истечении определенного времени (3—5 суток) серебро полностью переходит в сульфидную форму, а ионы $S_2O_3^{2-}$ в растворе не обнаруживаются.

Исходя из этого реакцию разложения комплексов серебра схематично можно изобразить следующим образом:



Для проведения термодинамического анализа возможности протекания реакции разложения по схеме (1) она была разбита на элементарные стадии замкнутым циклом (рис.). Изменение величины энергии Гиббса реакции (ΔG_0 определяли суммой изменений энергий отдельных стадий в цикле [3]):

$$\Delta G_0 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (1)$$

где изменение энергии Гиббса на стадии диссоциации комплекса

$$\Delta G_1 = -2.2,3 RT \lg \beta_{[Ag(S_2O_3)_k]^{(2k-1)-}} \quad (1a) \quad [4]$$

$\beta_{[Ag(S_2O_3)_k]^{(2k-1)-}}$ — константа нестойкости комплекса.

Суммарное изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительных стадий

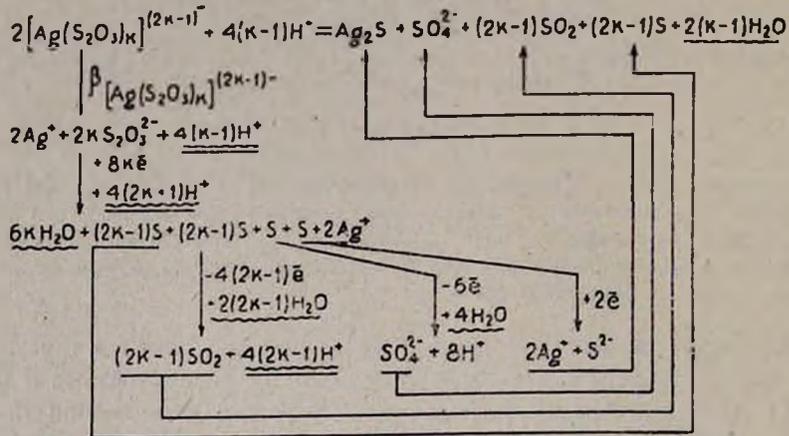
$$\Delta G_2 = - \sum nFE_0 \quad (16) [4]$$

Изменение энергии Гиббса стадии образования сульфида серебра

$$\Delta G_2 = -2,3 RT \lg \frac{1}{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}}} \quad (1b) [4]$$

$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}}$ — произведение растворимости Ag_2S .

Необходимые справочные данные для расчета ΔG_0 и результаты расчета представлены в табл. 1, 2.



$k = 1; 2; 3$

Рис. Схема цикла реакции разложения тиосульфатного комплекса серебра для расчета термодинамических параметров.

Результаты расчета изменения величины энергии Гиббса для всех исследуемых случаев реакции разложения тиосульфатного комплекса серебра, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что такой путь разложения термодинамически возможен во всех случаях.

Таблица 1

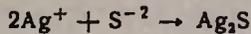
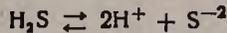
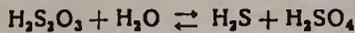
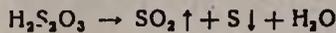
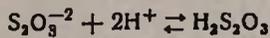
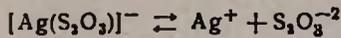
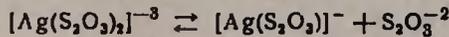
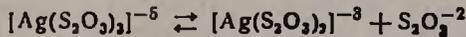
Кинетические параметры окислительно-восстановительных реакций и данные расчета ΔG_2

l	Реакции окисления восстановления	Число элек- тронов, n			$E_0, \text{В}$ [5]	$\Delta G_1 \cdot 10^{-5}$		
		1	2	3		k=1	k=2	k=3
1	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	8	16	24	+0,5	-16,17	-32,34	-48,51
2	$\text{S}^0 + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	2	2	2	-0,48	+3,88	+3,88	+3,88
3	$\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	6	6	6	+0,357	-8,66	-8,66	-8,66
4	$\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{SO}_2 + 4\text{H}^+$	4	12	20	+0,451	-7,29	-21,87	-36,45
$\Delta G_2 = \sum \Delta G_1$						-28,24	-58,99	-89,74

Справочные данные для расчета ΔG_1 , ΔG_2 и результаты расчета ΔG_1 , ΔG_2 и ΔG_3

K	$\lg \beta_{[Ag(S_2O_3)_k]^{(2k-1)-}}^{[4, 6]}$	$\Delta G_1 \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	$\lg \text{IP}_{Ag_2S}$, [7]	$\Delta G_2 \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	$\Delta G_3 \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	$\Delta G_0 \cdot 10^{-5}$, Дж/моль
1	- 9,81	+1,11	-19,41	-2,81	-28,24	-29,94
2	-12,53	+1,42			-58,99	-60,38
3	-12,76	+1,46			-89,74	-91,09

По-видимому, исходя из полученных конечных продуктов процесс разложения тиосульфатного комплекса серебра в кислой среде по-стадийно можно выразить следующим образом:



где лимитирующей стадией, вероятно, является стадия разложения тио-серной кислоты на серную кислоту и сероводород [8, 9].

**ԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԱՐԾԱԹԻ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ**

Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ,
Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ղ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Թերմոդինամիկական անալիզով և էքսպերիմենտալ ճանապարհով ապացուցված է, որ թթվային միջավայրում արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի քայքայումը հնարավոր է և ընթանում է արծաթի սուլֆիդի, ազատ ծծմբի, ծծմբային անհիդրիդի և ծծմբական թթվի առաջացմամբ: Ստացված տվյալները հիման վրա առաջարկված է քայքայման ռեակցիայի մեխանիզմը:

**THE DECOMPOSITION MECHANISM OF SILVER THIOSULPHATE
COMPLEX IN AN ACID MEDIUM**

A. E. AGAJANIAN, E. M. MAKARIAN, K. A. TER-ARAKELIAN
and G. G. BABAYAN

It has been established by means of thermodynamic analysis and experimentally that the decomposition of the silver thiosulphate complex in an acid medium possibly proceeds through the formation of silver sulphide, free sulphur, sulphur anhydride, and sulphuric acid. A decom-

position reaction mechanism has been proposed on the basis of the obtained data.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье, Е. С. Перемылова, ЖПХ, 27, 1210 (1954).
2. И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, Аналитическая химия серебра, Изд. «Наука», М., 1975, стр. 19.
3. М. Х. Карапетянц, Введение в теорию химических процессов, Изд. «Высшая школа», М., 1975, стр. 14.
4. Дж. Н. Батлер, Ионные равновесия, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 22, 27, 223.
5. Справочник по электрохимии, под ред. А. М. Сухотиной, Изд. «Химия», Л., 1981, стр. 146.
6. D. De Marco, A. Bellomo, A. De Robertis, J. Inorg. nucl. chem., 42, 602 (1980).
7. Справочник химика, Изд. «Химия», Л., 1964, т. III, стр. 230.
8. M. Tadaak, T. Yoshitak, O. Taljiro, Bull. Chem. Soc. Jap., 49, 70 (1976).
9. Н. П. Вольнский, Тиосульфатная кислота, политионаты, реакция Вакепродера, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 9.

Армянский химический журнал, т. 35, № 12, 776—780 (1982 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК /542.914.7 : 456.12 / : 543.313.4113

ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

II. ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ 1,4- И 3,4-ДИХЛОРБУТЕНОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Р. Г. КАРАПЕТЯН и К. Н. БАБАЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 IX 1981

Проведено дегалогидирование 1,4- и 3,4-дихлорбутенов металлами в воде с использованием катализаторов межфазного переноса.

Табл. 5, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано, что полигалогидпроизводные ряда этана в водной среде цинком в присутствии катализатора межфазного переноса — смеси диметилалкилбензиламмонийхлоридов (катамин АБ) — легко и с хорошим выходом подвергаются дегалогидированию [1].

Настоящее сообщение посвящено дехлорированию 1,4- и 3,4-дихлорбутенов.



В литературе описано дехлорирование 1,4- и 3,4-дихлорбутенов цинковой пылью в D₂O [2] или в щелочной среде с образованием 1,3-бутадиена. Нами установлено, что 1,4- и 3,4-дихлорбутены с большой скоростью и селективностью дехлорируются цинковыми стружками в воде в присутствии катализатора межфазного переноса [3]. Исследовано