

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 200 – 205

УДК 541.13

**G.A. Seilkhanova, A.P. Kurbatov, A.V. Berezovski,
E.Zh. Ussipbekova, M.K. Nauryzbayev**

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty.
enlik-86tataz@mail.ru

FEATURES OF THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND DISSOLUTION OF THALLIUM OXIDE (III)

Abstract. In this study, regularities of deposition and dissolution of thallium oxide (III) were determined by cyclic and linear voltammetry methods. It is found that some peaks at the potential of $E=1,5V$ were observed, and they correspond to the process for the oxidation of monovalent thallium to trivalent thallium: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$. Two peaks at the potential of $E=0,65V$ and $E=-0,17V$ are observed in cathodic area. Dissolution of thallium oxide Tl_2O_3 occurs at the potential of $E=-0,17V$. Intermediate products of hydrolysis of trivalent thallium ($Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$) in the process of reduction occurs possibly at the potential of $E=0,65V$. It is shown that the processes of dissolution of thallium oxide are intensified at increasing values of electrolyte pH, and optimum pH value accounts for 11.

Keywords: thallium, electrolysis, voltammetry, thallium oxide (III), deposition, dissolution.

**Г.А. Сейлханова, А.П. Курбатов, А.В. Березовский,
Е.Ж. Усипбекова, М.К. Наурызбаев**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДА ТАЛЛИЯ(III)

Аннотация. В работе методами циклической и линейной вольтамперометрии были определены закономерности осаждения и растворения оксида таллия(III). Установлено, что при потенциале $E=1,5V$ наблюдаются пики, соответствующие процессу окисления одновалентного таллия до трёхвалентного: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$. В катодной области наблюдаются два пика при потенциале $E=0,65V$ и при потенциале $E=-0,17V$. При потенциале $E=-0,17V$ происходит растворение оксида таллия Tl_2O_3 . При потенциале $E=0,65V$, вероятно, происходит восстановление промежуточных продуктов гидролиза трёхвалентного таллия ($Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)_2^+$). Было установлено, что при повышении pH электролита процессы растворения оксида таллия интенсифицируются, при этом оптимальное значение $pH = 11$.

Ключевые слова: таллий, электролиз, вольтамперометрия, оксид таллия(III), осаждение, растворение.

Введение. В настоящее время наблюдается широкая тенденция к увеличению потребностей науки и техники в редких и редкоземельных металлах [1-3]. Специфика свойств редких и редкоземельных металлов определяет их использование в электронике и оптической технике. К таким металлам предъявляются высокие требования к чистоте. В частности металлический таллий находит широкое применение в полупроводниковой технике. Сплавы, содержащие таллий, обладают лёгкоплавкостью, повышенной износостойкостью, инертны по отношению к кислотам.

Соединения таллия широко используются в оптической и радиационной технике [4-6]. Таллий и его соединения являются очень токсичными [7,8]. Однако токсичность таллия не является принципиальным поводом к отказу от его использования. Тем не менее, пирометаллургические методы, где применяются высокие температуры, и давления в век развития гидрометаллургии отходят на задний план. Электролиз как метод рафинирования является одним из лучших методов получения высокочистых металлов [9]. Он отличается простотой аппаратного оформления, возможностью эффективно вести процессы при нормальных температурах и давлениях, высокой производительностью. Получать высокочистый таллий электролизом сложно ввиду близких с таллием электродных потенциалов и химических свойств металлов примесей. В работе [10-13] авторами показана принципиальная возможность электрохимического рафинирования таллия через стадию получения оксида таллия(III). В связи с этим в данной статье представлены результаты электрохимических исследований, направленные на установление закономерностей осаждения и растворения оксида таллия (III).

Методы исследования

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,01M Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил 0,5 Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода была равна 1см^2 , в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Результаты и обсуждение исследования

Для установления закономерностей осаждения и растворения Tl_2O_3 были сняты циклические поляризационные кривые при различных скоростях развёртки (рисунок 1).

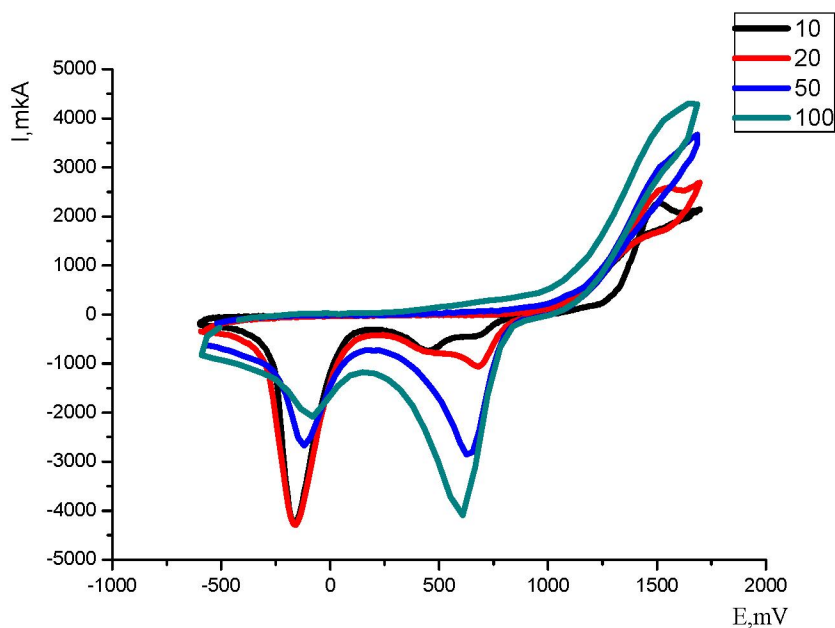
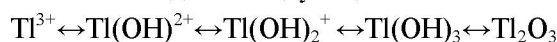


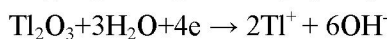
Рисунок 1 - Циклические поляризационные кривые таллия при различных скоростях развёртки

Как видно из рисунка 1, в анодной области при потенциале $E=1,5\text{В}$ наблюдаются пики соответствующие процессу окисления одновалентного таллия до трёхвалентного: $Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$.

Далее происходит образование оксида по следующей схеме:



В катодной области наблюдаются 2 пика при потенциале $E=0,65\text{В}$ и при потенциале $E=-0,17\text{В}$. При потенциале $E=-0,17\text{В}$ происходит растворение Tl_2O_3 по реакции:



При потенциале $E=0,65\text{В}$, вероятно, происходит восстановление промежуточных продуктов гидролиза трёхвалентного таллия ($\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2^+$). При уменьшении скорости развёртки, пик предположительно соответствующий восстановлению промежуточных продуктов гидролиза, количественно переходит в пик восстановления оксида таллия. Это говорит о том, что промежуточные продукты гидролиза малоустойчивые и со временем переходят в оксид таллия Pb_2O_3 .

С целью подтверждения данного факта оксид таллия (Pb_2O_3) был осаждён в потенциостатическом режиме (при $E = 1,5\text{В}$) в течение 30 секунд. Далее сразу после осаждения, через 5, 10, 15 минут были сняты катодные поляризационные кривые, которые представлены на рисунке 2.

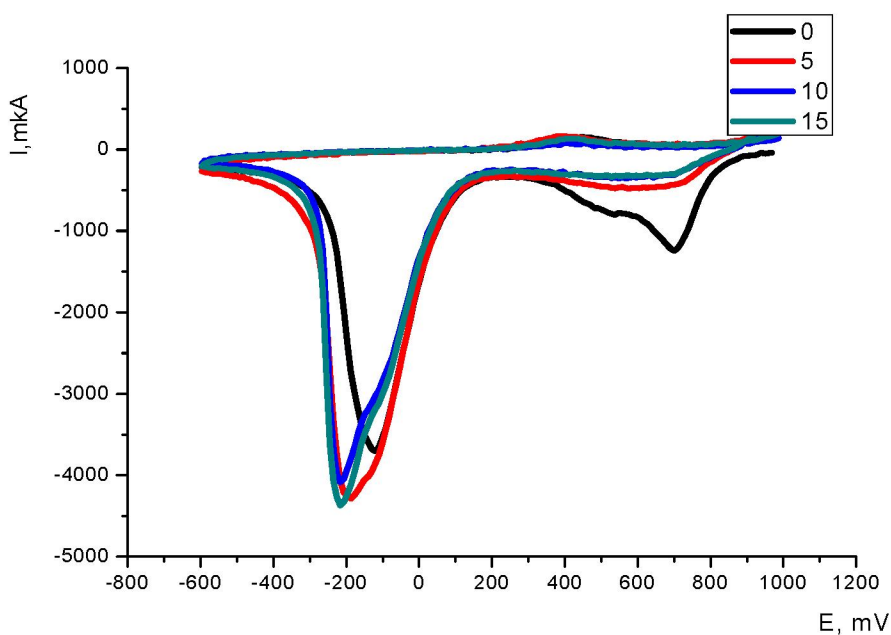


Рисунок 2 - Катодная развёртка осаждённого оксида таллия(II) при различном времени выдержки

Как видно из рисунка 2, со временем пик восстановления промежуточных продуктов постепенно переходит в пик восстановления Pb_2O_3 , что говорит о возможности полного электрохимического растворения оксида.

Для подтверждения процессов, протекающих при растворении оксида таллия(II), Pb_2O_3 был синтезирован химическим путем из нитрата таллия [14,15]. На первом этапе нитрат таллия (I) был растворен в концентрированной азотной кислоте. В полученный раствор добавлен раствор концентрированной соляной кислоты и выдержан при температуре $80-90^\circ\text{C}$ до обесцвечивания раствора. Добавлением аммиака до pH 8 был осажден гидрат оксида таллия, полученный раствор с осадком выдержан при 90°C в течение трех часов. После промывки осадка горячей дистиллированной водой до полного отсутствия Cl^- иона, осадок отфильтрован. Фильтраты проанализированы на содержание таллия. Осадок дегидратирован в муфельной печи при 170°C до постоянного веса.

Далее полученный оксид таллия(II) был иммобилизован на графитовый электрод. В качестве вспомогательного электрода использован стеклоглеродный электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. В качестве фоновых электролитов использованы 1М гидроксид натрия и 1М серная кислота.

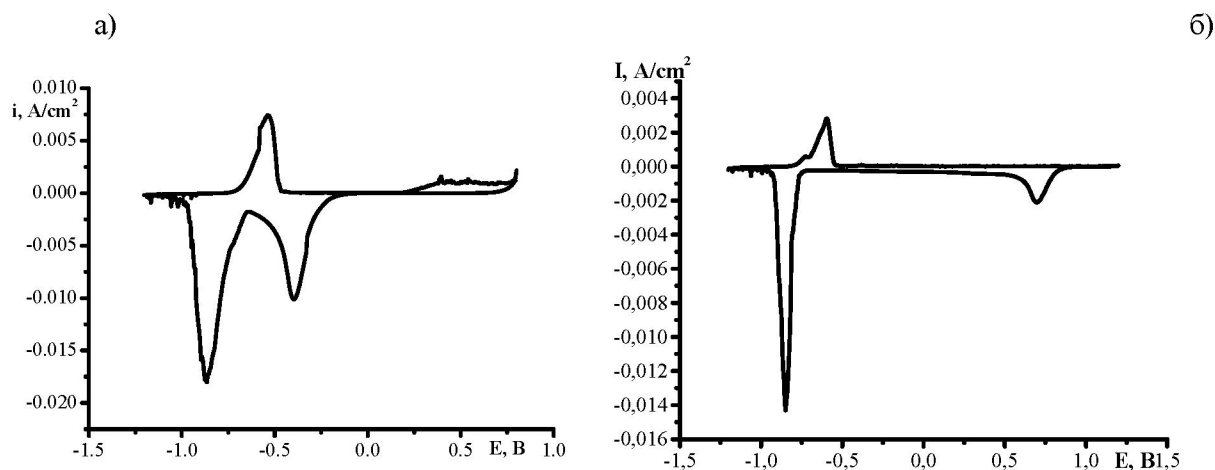
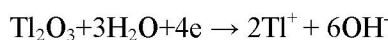


Рисунок 3 - Циклические поляризационные кривые оксида танталла на графитовом электроде, фон NaOH (а) и H₂SO₄ (б), pH=7

Полученные циклические поляризационные кривые разряда-ионизации танталла в растворе 1M NaOH свидетельствуют о протекании нескольких электродных процессов (рисунок 3). На вольтамперограммах наблюдаются две волны. В области потенциалов $E = -0,35\text{В}$ (относительно нас. х.с.э.) наблюдается первая волна, которая может быть отнесена к процессу образования танталла в степени окисления +1:



Вторая волна выражена в области потенциалов $E = -(0,85-0,9)\text{В}$, которая соответствует протеканию одноэлектронного процесса: $\text{Ta}^+ + \text{e}^- = \text{Ta}^0$.

В кислой среде, как видно из рисунка 3б, на поляризационной кривой также в катодной области наблюдается две волны при потенциале $0,6\text{В}$ ($\text{Ta}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ta}^+$) и при потенциале $-0,85\text{В}$, соответствующая процессу восстановления танталла ($\text{Ta}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ta}^0$), дальше происходит выделение водорода. В катодной области наличие первого пика при положительном значении потенциала, вероятно, объясняется тем, что процесс образования одновалентного танталла в кислой среде происходит быстрее, чем в щелочном растворе. На обратном ходе поляризационной кривой наблюдается анодный пик при потенциале $-0,6(-0,4)\text{В}$, который соответствует растворению осажденного танталла. Следует отметить, что различие потенциалов пиков растворения оксида танталла(III), полученного химическим способом ($E = -0,35\text{В}$), и электрохимическим методом ($E = -0,17\text{В}$), вероятно, обусловлено составом получаемых оксидов. В случае электрохимического метода можно предположить, что осаждаемый Ta_2O_3 находится в гидратированной форме. Отсутствие пиков при потенциале $E = 0,65\text{В}$ доказывает, что при электрохимическом осаждении в первые секунды происходит восстановление продуктов гидролиза трёхвалентного танталла, как было указано выше.

Для установления влияния pH на электрохимическое растворение Ta_2O_3 , последний был осаждён в потенциостатическом режиме ($E = 1,5\text{В}$) в течение 30 секунд. Далее была произведена катодная развёртка. В качестве электролита использовали Na_2SO_4 , pH регулировали добавлением NaOH.

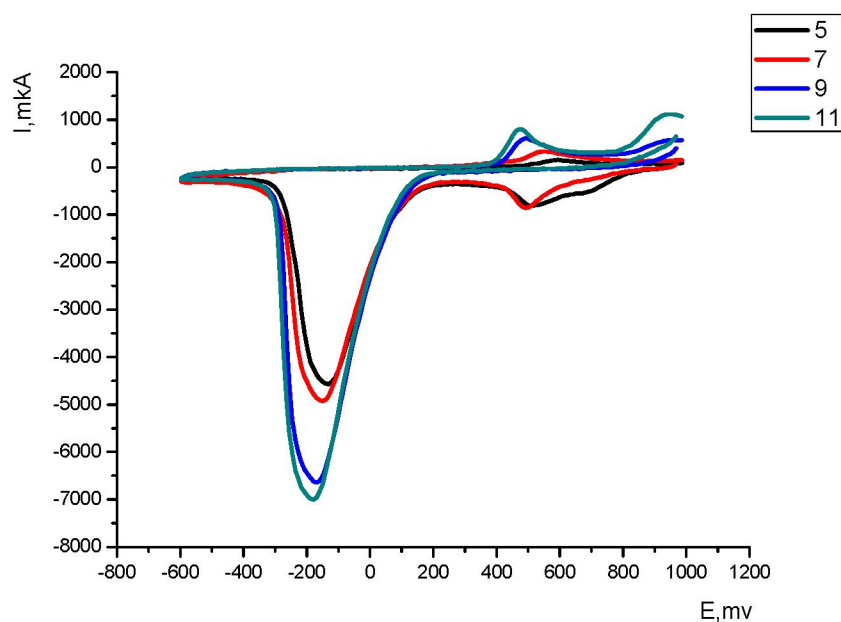


Рисунок 4 - Катодная развёртка осаждённого Tl_2O_3 при различных значениях pH электролита

Из данного рисунка видно, что при повышении pH электролита процессы растворения оксида таллия интенсифицируются. Установлено оптимальное значение pH при растворении оксида таллия равно 11.

Выводы. На основании анализа циклических и линейных вольтамперных кривых установлено, что при осаждении оксида таллия (Tl_2O_3) образуются промежуточные продукты: $Tl(OH)^{2+}$, $Tl(OH)^{2+}$. Полученные результаты указывают на то, что со временем промежуточные соединения переходят в Tl_2O_3 , что позволит полностью растворить оксид. При потенциале $E = -0,17V$ происходит растворение оксида таллия Tl_2O_3 . Установлено, что при повышении pH электролита процессы растворения оксида таллия интенсифицируются, оптимальное значение pH=11.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коровина С.С Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 1. М: МИСиС. – 1996. – С. 375.
- [2] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 2003. №99. – P. 43–62.
- [3] Зеликман А.Н., Кориунов Б.Г. *Металлургия редких металлов: учебник для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1991. - 432 с.*
- [4] Кукетаев Т. А. Оптические и радиационные свойства KDP, активированный ионами таллия //Хабаршысы (Вестник) – 2008. – С. 69.
- [5] Шейман Б. С. Токсикокинетика таллия и параметры эндотоксемии при острой таллиевой интоксикации //Медицина неотложных состояний. – 2014. – №. 4. – С. 52-57.
- [6] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. – 1980. – Vol.17. - P.133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [7] Kemper F., Bertram H. *Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster, 1991. - P. 1271-1241*
- [8] Nriagu J.O. (Ed.) *Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. – NY: Wileyand Sons, 1998. - Vol. 29. – 284 p.*
- [9] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия. – 2 е изд., испр. и перераб. –М.: Химия, КолосС. – 2006. – 672 с.*
- [10] Инновационный патент на изобретение № 29953 Электролитический способ получения чистого таллия, опубл. 15.06.2015, бюл. №6 // Курбатов А.П., Сейлханова Г.А., Наурызбаев М.К., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В.
- [11] Васильев С.Ю. Анодная электрокристаллизация в оксидно-таллиевой системе // Автореф. дисс. ...к.х.н. – Москва. – 1996. – с. 25.

- [12] Козин Л.Ф. Состояние и перспективы развития химии высокочистых металлов // Кинетика и электродные процессы в водных растворах. Киев: Наук. Думка. - 1983. - С.37.
- [13] Цирлина Г.А. // Электрокатализ оксидно – таллиевыми анодами. Электрохимия. 1995, том 31, №2, С. 219-221.
- [14] <http://www.findpatent.ru/patent/216/2162442.html>
- [15] Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. – С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.

REFERECES

- [1] Korovina C.C Chemistry and Technology. 1(1996) 375. (in Russ).
- [2] Maher J. P. Aluminium, gallium, indium, and thallium // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. 99 (2003) 43–62
- [3] Zelikman A.N. Korshunov V.G. Metallurgy of Rare Metals. (1991) 432 (in Russ).
- [4] Kuketaev T.A. Optical and radiation properties of KDP, doped with thallium. (2008) 69. (in Russ).
- [5] Sheiman B.S. Toxicokinetics thallium and parameters of endotoxemia in acute thallium intoxication 4 (2014) 52-57 (in Russ).
- [6] Moeschlin S. Thallium poisoning // Clinical Toxicology. 17 (1980)133–146. <http://dx.doi.org/10.3109/15563658008985073>
- [7] Kemper F., Bertram H. Thallium. Metall of Their Compound. – Germany; Muenster.(1991)1271-1241.
- [8] Nriagu J.O. Thallium in the Environment. Advances in Environmental Science and Technology. 29 (1998)284
- [9] Damaskin B.B., Petryi O.A., Tsirlina G.A. Electrochemistry. (2006) 672 (in Russ).
- [10] Kurbatov A.P., Seylhanova G.A., Nauryzbaev M.K., Usipbekova E.Zh., Berezovsky A.V. Innovative patent № 29953 electrolytic process for the preparation of pure thallium 6 (2015) (in Russ).
- [11] Vasiliev S.Y. Anode electrocrystallization in thallium oxide system. Abstract. diss. Moscow. (1996) 25. (in Russ).
- [12] Kozin L.F. Kinetics and electrode processes in aqueous solutions. Kiev Sciences. (1983)37. (in Russ).
- [13] Tsirlina G.A. Electrocatalysis oxide - Taliev anodes. Electrochemistry. 31(1995) 219-221. (in Russ).
- [14] <http://www.findpatent.ru/patent/216/2162442.html>
- [15] The new handbook chemist and technologist. Analytical chemistry. Part I. St. Petersburg: ANO NGO "Peace and Life". (2002) ISBN:5943650466 (in Russ).

Г.А. Сейлханова, А.П. Курбатов, А.В. Березовский, Е.Ж. Усипбекова, М.К. Наурызбаев

әл- Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы

ТАЛЛИЙ(III) ОКСИДІНІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҰНУ ЖӘНЕ ЕРУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Аннотация. Жұмыста циклді және тізбекті вольтамперметрия әдісі арқылы таллий (III) оксидінің тұну және еру заңдылықтары анықталынды. $E=1,5$ В потенциалында бірвалентті таллийдің үшваленттіге дейін тотығу процесіне ($Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$) сәйкес келетін шың байқалады. Катодты облыста $E=0,65$ В және $E=-0,17$ В тең потенциалдарда екі шың пайда болады. $E=-0,17$ В тең потенциалда таллий оксидінің Tl_2O_3 еруі жүреді. $E=0,65$ В потенциалда үшвалентті таллий гидролизінің нәтижесінде аралық өнімдерінің тотықсыздануы жүреді. Сонымен қатар, электролит ерітіндісінің рН мәні өскенде таллий оксидінің еру процесі қарқындалады. Бұл кезде тиімді рН мән 11-ге тең екендігі анықталынды.

Түйін сөздер: таллий, электролиз, вольтамперметрия, таллий (III) оксиді, тұну, еру.

Сведения об авторах:

Сейлханова Г.А. – д.х.н, профессор КазНУ имени аль-Фараби;
Усипбекова Е.Ж. – PhD, старший преподаватель КазНУ имени аль-Фараби;
Березовский А.В. – магистрант КазНУ имени аль-Фараби;
Утешева А.А. – магистрант КазНУ имени аль-Фараби