

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 64 – 69

ELECTROCHEMICAL REFINING OF THALLIUM IN NEUTRAL MEDIUM

**E. Z. Ussipbekova¹, G. A. Seilkhanova¹, F. Scholz²,
A. P. Kurbatov¹, A. Berezovskiy¹, B. S. Bakirov¹, M. K. Nauryzbaev¹**

¹ Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;

²Institute of Biochemistry, University Greifswald, Germany

Keywords: thallium, thallium oxide, glassy carbon, graphite, electrode process, refining.

Abstract. On glassy carbon electrode held electrochemical refining thallium from model solutions containing metal ions of impurity: Pb, Cd, Fe, Cu. Based on the analysis of the results was offered a schematic diagram of the preparation of pure thallium. It is established that during the electrolysis, along with the metal deposition on the cathode on the anode formed of thallium oxide of thallium (III) with fewer impurities. We have investigated the electrochemical behavior of thallium oxide, obtained by chemical means, on a graphite electrode.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТАЛЛИЯ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

**Е. Ж. Усипбекова¹, Г. А. Сейлханова¹, Ф. Шольц²,
А. П. Курбатов¹, А. В. Березовский¹, Б. С. Бакиров¹, М. К. Наурызбаев¹**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Институт Биохимии, университет Грайфсвальд, Германия

Ключевые слова: таллий, оксид таллия, стеклоуглерод, графит, электродный процесс, рафинирование.

Аннотация. На стеклоуглеродном электроде проведено электрохимическое рафинирование таллия из модельных растворов, содержащих ионы металлов-примесей: Pb, Cd, Fe, Cu. На основании анализа полученных результатов было предложена принципиальная схема получения чистого таллия. Установлено, что в ходе электролиза наряду с осаждением на катоде металлического таллия на аноде образуется оксид таллия(III) с меньшим количеством примесей. В работе исследовано электрохимическое поведение оксида таллия, полученного химическим путем, на графитовой электроде.

Введение. В связи с широким применением таллия в промышленности возникает экономическая необходимость разработки эффективного способа его получения с высокой степенью чистоты. Известно, что таллий используется в качестве катализатора, при получении специальных сплавов, оптических линз, ювелирных изделий, создании низких температур термометра. Соединения таллия используются также в качестве лекарственных средств против грызунов и инсектицидов [1-3].

Обобщенно-критический анализ литературы за последние 20 лет указывает на практическое отсутствие публикаций, посвященных электрохимическому поведению таллия, и это не случайно, учитывая токсичность данного металла и его соединений. Так, в работе [4] методом циклической вольтамперометрии были исследованы процессы осаждения таллия (I) на серебрянном электроде. В качестве фонового электролита был выбран раствор 10 ммоль/л HClO_4 + 10 ммоль/л NaCl . Авторами работы [5, 6] проведены исследования электрохимического поведения таллия в растворе

0,25 М HCl на галиевом и ртутном электродах. В работе [7] получены анодные поляризационные кривые на вращающемся гладком поликристаллическом таллиевом электроде в щелочных, сульфатных и ацетатных растворах с различными значениями ионной силы (0,01–1,2) и pH (0,5–13,8), содержащих добавки 0,1–10 мМ Tl_2SO_4 , в области перенапряжений до 0,15 В. Однако обзор литературы указывает на актуальность проведения исследований в области электрохимических методов получения таллия высокой чистоты.

Эксперимент

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,001М Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода была равна 1 см², в качестве вспомогательного электрода использована плата, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Результаты и обсуждение

Для исследования катодных и анодных процессов был использован метод циклической вольтамперометрии. Циклические поляризационные кривые, полученные в сульфатном электролите с концентрацией 0,001 моль/л, при различных скоростях развертки свидетельствуют о протекании одного электродного процесса (рисунки, 1а и 1б). Как видно из рисунков, на поляризационной кривой в катодной области наблюдается волна при потенциале –0,86 В, соответствующая процессу восстановления таллия ($Tl^+ + 1e^- \rightarrow Tl^0$), дальше происходит выделение водорода. При рассмотрении анодной части вольтамперной кривой наблюдается пик окисления при потенциале –0,67 В, относящийся к процессу $Tl^0 \rightarrow Tl^+$. Установлено, что повышение скорости развертки потенциала приводит к некоторому увеличению плотности тока как катодного, так и анодного процессов.

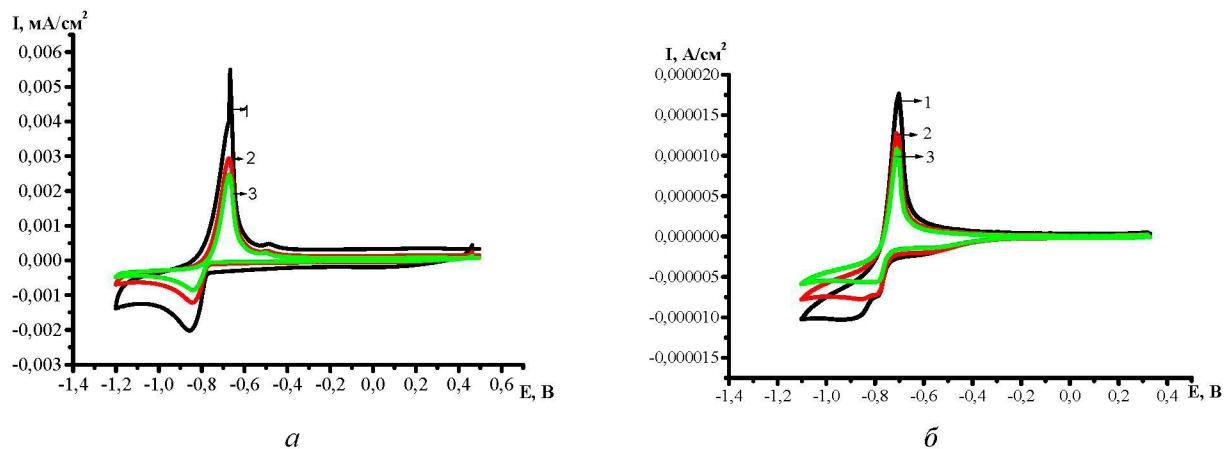
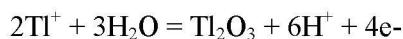


Рисунок 1 – Циклические поляризационные кривые Tl_2SO_4 ($C = 10^{-3}$ моль/л) на стеклоуглеродном электроде в отсутствии (а) и в присутствии (б) кислорода:
1 – 50 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 10 мВ/с, фон Na_2SO_4 , pH = 7

В катодной области, как видно из представленных кривых (рисунок 1б), наблюдается еще один пик, соответствующий потенциальному –0,4 В, который, соответствует восстановлению кислорода, содержащегося в таллиевом электролите. В отсутствие кислорода в катодной области, как видно из рисунка 1а, при потенциале –0,4 В катодный пик не обнаружен, что также доказывает соответствие данного пика процессу восстановления кислорода. Так как в промышленности трудно и, главным образом, экономически не выгодно создавать инертную среду, дальнейшие электрохимические исследования проводились в кислородсодержащих растворах.

Для проведения процесса электрохимического рафинирования таллия приготовлен модельный раствор следующего состава: 95% – Tl, 2.5% – Pb, 0.75% – Cu, 1.5% – Cd, 0.25% – Fe (данний состав соответствует черновому таллию). Проведен электролиз модельного раствора при разных

значениях pH (pH = 1, pH = 5 и pH = 11) в потенциостатическом режиме (-0,8В). В качестве фонового электролита использовали 0.5 М раствор сульфата натрия. При pH=5 и pH=11 наряду с выделением на катоде металлического таллия, на аноде образуется оксид таллия (III):



Концентрацию ионов металлов после электролиза анализировали методом атомно-эмиссионным спектроскопии. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание примесей в катодных и анодных осадках

Электродный процесс, pH	Содержание, %				
	Tl	Cd	Cu	Fe	Pb
До электролиза	97.5	1.5	0.75	0.25	2.5
Катод, pH = 1	98.4	1,04	0,55	0.01	0
Катод, pH = 5	98.7	0.90	0.30	0.10	0
Анод, pH = 5	99.6	0.03	0.07	0.30	0
Катод, pH = 11	98.5	0.03	0	1.47	0
Анод, pH = 11	99.5	0.26	0.04	0.25	0

Как видно из таблицы, при pH = 1 и pH = 5 на катоде вместе с таллием соосаждаются металлы-примеси такие как, кадмий и медь. Содержание последних минимально в анодном осадке при pH = 5. Это, вероятно связано с более высоким значением pH гидратообразования этих примесей в отличие от таллия и железа. На катоде кадмий и медь выделяются в значительном количестве, ввиду близких электродных потенциалов с таллием. Как видно из таблицы, при более высоких значениях pH (pH = 11) содержание Cd и Cu меньше на аноде, чем в катодных осадках, содержание железа напротив более высокое на катоде, чем в анодном осадке –оксиде таллия.

На основании анализа полученных результатов предложена принципиальная схема получения чистого таллия, представленная на рисунке 2.

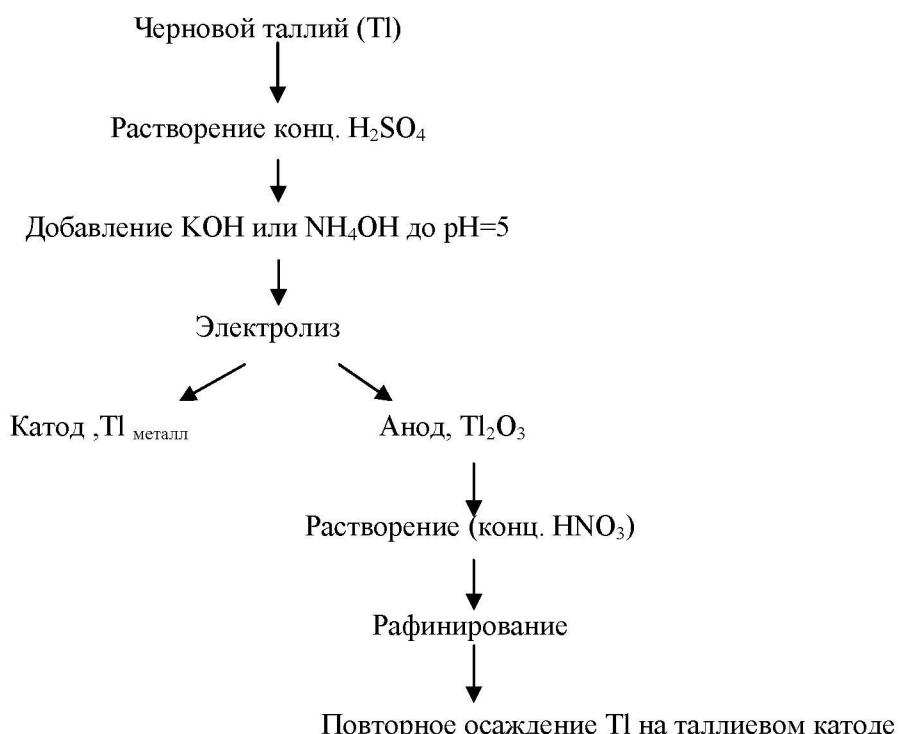


Рисунок 2 – Принципиальная схема получения чистого таллия

При растворении чернового таллия в серной кислоте свинец осаждается в виде $PbSO_4$, остальные металлы-примеси остаются в растворе. После проведения электролиза на аноде образуется Tl_2O_3 . Образование оксида таллия можно использовать для селективного электроосаждения таллия, при этом можно избавиться от таких примесей, как Cd и Cu, которые остаются в растворе и частично осаждаются на катоде. Единственный металл, который предположительно может встроиться в структуру оксида таллия на аноде – железо, ввиду его близкого значения pH гидратообразования. На завершающем этапе, растворив оксид таллия в азотной кислоте, проводим повторный электролиз при pH = 2. При этом происходит осаждение металлического таллия на катоде с высокой степенью чистоты.

Для того чтобы получить из оксида таллия(III) чистый металлический таллий необходима информация об его электрохимическом поведении. С этой целью в работе был получен оксид таллия(III) химическим путем из нитрата таллия по схеме, представленной на рисунке 3. Согласно схеме нитрат таллия (I) был растворен в концентрированной азотной кислоте. В полученный раствор добавлен раствор концентрированной соляной кислоты и выдержан при температуре 80–90°C до обесцвечивания раствора в течение двух часов. 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. Продолжительность процесса составила 40 часов.

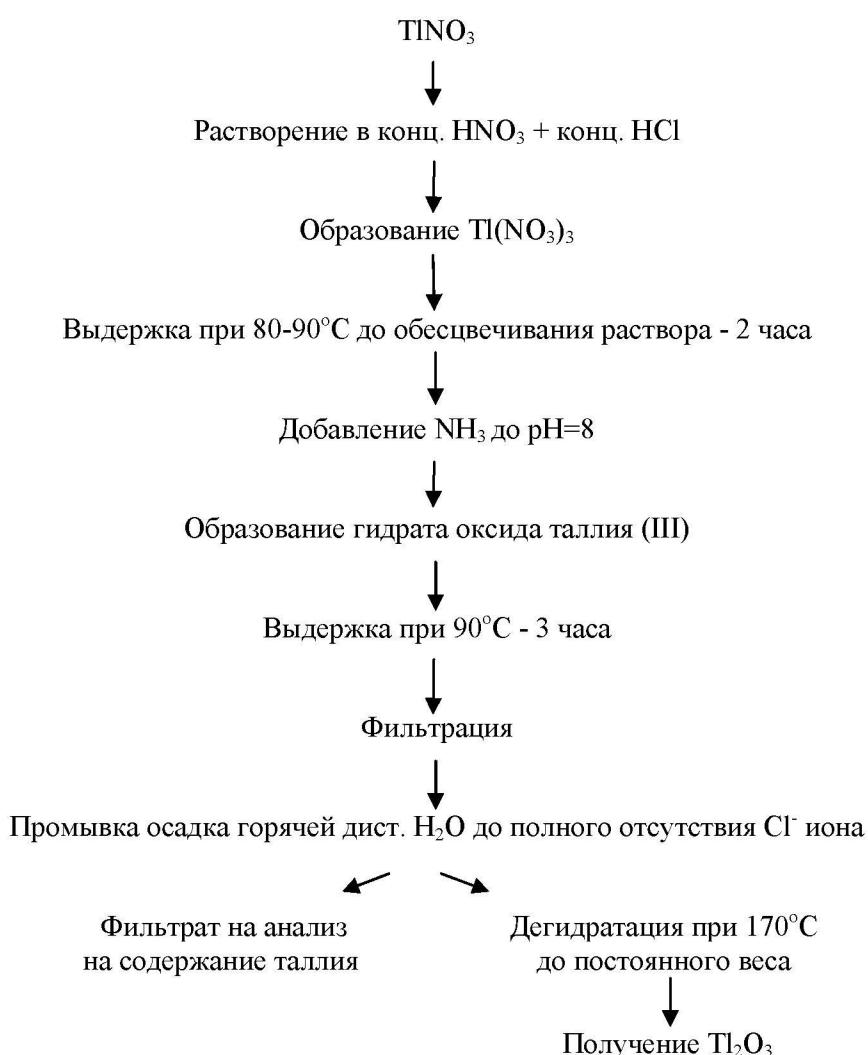


Рисунок 3 – Схема получения оксида таллия(III) химическим путем

Полученный осадок оксида таллия(III) был иммобилизирован на графитовый электрод. В качестве вспомогательного электрода использован стеклоуглеродный электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Электрохимические измерения также были проведены на потенциостате – гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления. Циклические поляризационные кривые получены при скорости развертки 50 мВ/с. В качестве фоновых электролитов использованы 1М гидроксид натрия и 1М серная кислота.

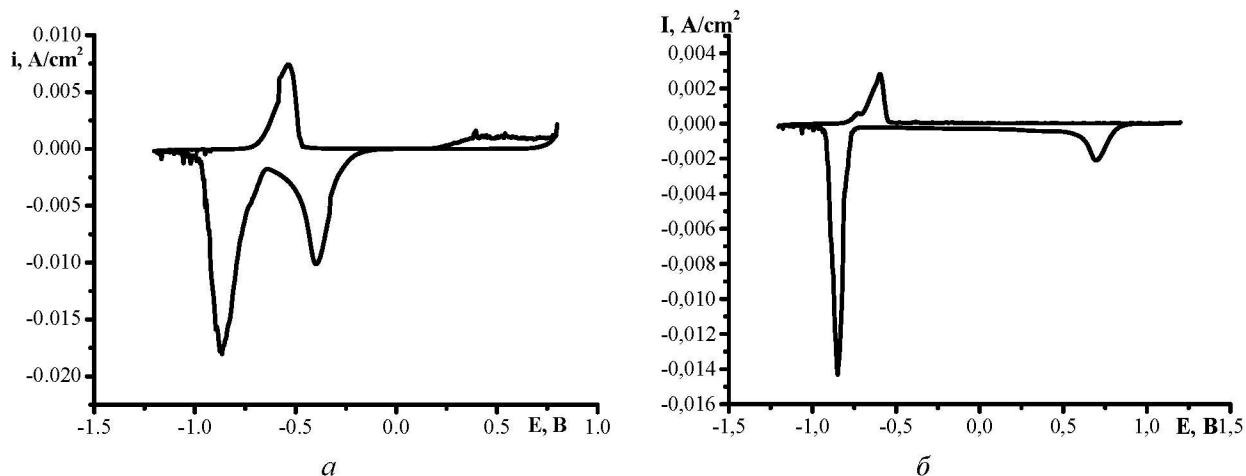
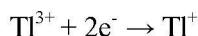
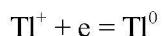


Рисунок 3 – Циклические поляризационные кривые оксида таллия на графитовом электроде, фон NaOH (а) и H_2SO_4 (б), $\text{pH} = 7$

Полученные циклические поляризационные кривые разряда-ионизации таллия в растворе 1М NaOH свидетельствуют о протекании нескольких электродных процессов (рисунок 4). На вольтамперограммах наблюдаются две волны. В области потенциалов $-(0,35-0,4)\text{В}$ (отн. нас. х.с.э.) наблюдается первая волна, которая может быть отнесена к процессу образования одновалентного таллия:



Вторая волна выражена в области потенциалов $-(0,85-0,9)\text{В}$, которая соответствует протеканию одноэлектронного процесса с образованием одновалентного таллия:



При рассмотрении анодной части вольтамперной кривой отчетливо виден пик окисления при $-0,5\text{В}$, относящийся к процессу $\text{Tl}^0 \rightarrow \text{Tl}^+$. Вторая стадия окисления таллия наблюдается в виде слабо выраженной волны в области $0,5\text{В}$.

В кислой среде, как видно из рисунка 3б, на поляризационной кривой также в катодной области наблюдается две волны при потенциале $0,6\text{В}$ ($\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Tl}^+$) и при потенциале $-0,85\text{В}$, соответствующая процессу восстановления таллия ($\text{Tl}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Tl}^0$), дальше происходит выделение водорода. В катодной области наличие первого пика при положительном значении потенциала, вероятно, объясняется тем, что процесс образования одновалентного таллия 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 таллия.

Таким образом, проведены электрохимические исследования процесса рафинирования таллия из модельных растворов при различных значениях pH . Установлено, что при электролизе наряду с образованием на стеклоуглеродном катоде металлического таллия образуется и оксид таллия(III) на платиновом аноде. На основании анализа полученных результатов предложена принципиальная схема получения чистого таллия. Проведены исследования электрохимического поведения оксида таллия, полученного химическим путем, на графитовой электроде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия (III) в форме комплексоната // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, № 11. – С. 1187-1192.
- [2] Lina Zou, Yufeng Zhang, Haili Qin, Baoxian Yea. Simultaneous Determination of Thallium and Lead on a Chemically Modified Electrode with Langmuir – Blodgett Film of a p-tert-Butylcalix[4]arene Derivative // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21, N 23. – P. 2563-2568.
- [3] Somayye Cheraghi, Mohammad Ali Taher, Hamid Fazelirad. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether // An International Journal on Analytical Micro- and Nanochemistry. Microchim Acta. – 2013. – P. 1157-1163. – DOI: 10.1007/s00604-013-1038-z.
- [4] Wang Chun Ming and Zhu Li. Investigations of thallium (I) underpotential deposition on the silver rotating disk electrode and its analytical application // Chemical Research in Chinese Universities. – 2001. – Vol. 17, N 1. – P. 102-107. – ID 1005-9040 (2001)-01-102-06
- [5] Левицкая С.А., Алдамжарова С.Х., Зебрева А.И. // Электрохимическое поведение таллия на ртутном и галлиевом электродах. Известия АН КазССР. Серия химическая. – 1983. – № 36. – С. 26-287.
- [6] Kozina S.A. Stripping voltammetry of thallium at a film mercury electrode // Journal of Analytical Chemistry. – 2003. – Is 58, N 10. – P. 1067-1071. – DOI: 1061-9348/03/5810-0954.
- [7] Васильев С.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Влияние состава раствора на кинетику активного растворения таллия // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 2. – С.181-187.

REFERENCES

- [1] Haritonov S.V., Zarembo V.I. Ionselectivnyi elektrod dlya opredeleniya tallyia (III) v forme kompleksonata. Jurnal Analiticheskoi ximiyyi. **2005**. Vol. 60, N 11. P. 1187-1192 (In Russian).
- [2] Lina Zou, Yufeng Zhang, Haili Qin, Baoxian Yea. Simultaneous Determination of Thallium and Lead on a Chemically Modified Electrode with Langmuir – Blodgett Film of a p-tert-Butylcalix[4]arene Derivative. Electroanalysis. **2009**. Vol. 21, N 23. P. 2563-2568.
- [3] Somayye Cheraghi, Mohammad Ali Taher, Hamid Fazelirad. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether. An International Journal on Analytical Micro- and Nanochemistry. Microchim Acta. **2013**. P. 1157-1163. DOI: 10.1007/s00604-013-1038-z.
- [4] Wang Chun Ming and Zhu Li. Investigations of thallium (I) underpotential deposition on the silver rotating disk electrode and its analytical application. Chemical Research in Chinese Universities. **2001**. Vol. 17, N 1. P 102-107. ID 1005-9040 (2001)-01-102-06
- [5] Levitskaya S.A., Aldamjarova S.H., Zebreva A.I. Electroxiomicheskoe povedenie tallyiana rtutnom i gallievom electrodax. Izvestia AN KAZSSR. Seria ximicheskaya. **1983**. N 36. P. 26-287 (In Russian).
- [6] Kozina S.A. Stripping voltammetry of thallium at a film mercury electrode // Journal of Analytical Chemistry. **2003**. Is 58, N 10. P. 1067-1071. DOI: 1061-9348/03/5810-0954.
- [7] Vasilev S. Iu., Tsirlina G.A., Petriy O.A. Vlianiya sostava rastvora na kinetiku aktivnogo rastvorenija tallya. Electroxiimiya. **1995**. Is 31, N 2. P. 181-187 (In Russian).

БЕЙТАРАП ОРТАДА ТАЛЛИЙДІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ

**Е. Ж. Үсінбекова¹, Г. А. Сейлханова¹, Ф. Шолың²,
А. П. Курбатов¹, А. В. Березовский¹, Б. С. Бакиров¹, М. К. Наурызбаев¹**

¹ Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан:

²Биохимия институты, Грайвсвальд университеті, Германия

Тірек сөздер: таллий, таллий оксиді, шынықеміртек, графит, электродты үрдіс, рафинирлеу.

Аннотация. Шынықеміртек электродында құрамында металл иондары-коспалар: Pb, Cd, Fe, Cu бар модельді ерітіндіден таллийді электрохимиялық рафинирлеу жүргізлді. Алынған нәтижелерді талдау негізінде таза таллий алудың принципиалды сыйбасы ұсынылды. Нәтижелер электролиз кезінде катодта металдық таллий түзілуімен қатар, анодта коспалар мөлшері аз үшвалентті таллий оксиді түзілетінін көрсетті. Жұмыста химиялық жолмен алынған таллий оксидінің электрохимиялық күйі графит электродында зерттелінді.

Поступила 15.09.2014г.