

О ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ Te(0) НА РТУТНОМ КАПАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

Исходя из классических и переменного-токовых полярограмм в кислых, нейтральных и щелочных (буферных) растворах сделан вывод, что на поверхности ртутного электрода превалирует адсорбция Te(0). Определены его адсорбционные параметры Γ_1 – величина поверхностного избытка и площадка ртутного электрода, покрытая Te(0).

Несмотря на то, что достигнут значительный прогресс по определению механизма электродных реакций с участием ионов Te(IV) на р.к.э., в литературе отсутствуют однозначные суждения об адсорбции на электроде элементного теллура либо соединений теллура с ртутью. Решение этого принципиального вопроса имеет большое значение, поскольку от того, какое соединение адсорбируется на электроде, зависит механизм электродной реакции.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Полярографические измерения проводили путем снятия постоянно- и переменного-токовых полярограмм с использованием полярографа ПУ-1. Полярограммы записывали с помощью двухкоординатного самописца Н-307. Рабочим электродом являлся ртутный капаящий электрод с периодом капания 4,0 с, скорость вытекания ртути составляла 1,55 мг/с. В качестве вспомогательного электрода использовали донную ртуть с большой поверхностью. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М с потенциалом относительно нормального водородного электрода (198 ± 2) мВ. Ячейку, выполненную из стекла «пирекс», термостатировали с помощью термостата У-2 при ($25,0 \pm 0,5$) °С. Для приговления растворов употребляли реактивы марки «ос. ч» и «х. ч.». Для всех операций (приготовление растворов, промывка ячейки, перекристаллизация солей) использовали дистиллированную воду.

Для выяснения, что адсорбируется на поверхности ртутного капаящего электрода: Te(0) или его соединение HgTe, рассмотрим классические и переменного-токовые полярограммы Te(IV) в растворах с разными значениями рН.

На рис.1 приведены классические полярограммы электровосстановления Te(IV) для разных концентраций в 0,5 М H₂SO₄. Из рис. 1 следует, что при изменении концентрации Te(IV) от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ М на полярограммах наблюдаются две волны (кривые 1-4) в интервале потенциалов от +0,1 до -0,2 В и максимум тока при $E \approx -0,75$ В.

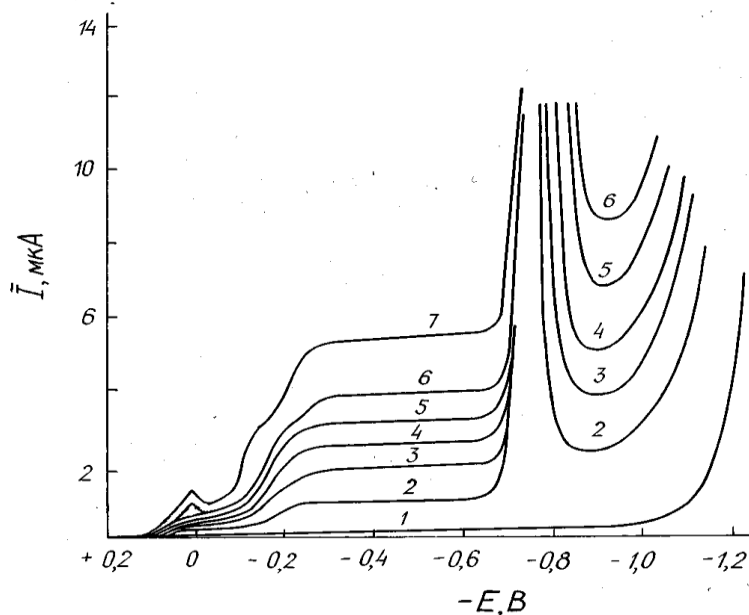


Рис. 1. Классические полярограммы электровосстановления ионов Te(IV) на р.к.э. в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (кривая 1) при разных концентрациях (М): 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3 – 10^{-4} ; 4 – $1,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $2 \cdot 10^{-4}$; 6 – $2,5 \cdot 10^{-4}$; 7 – $4 \cdot 10^{-4}$

В этих условиях первая и вторая волны смещаются в область более положительных потенциалов, а максимум тока ($E_{\text{п}} = -0,75 \text{ В}$), наоборот – в область более отрицательных потенциалов. При сопоставлении полярограмм Te(IV) с фоновой кривой (рис.1, кривая 1) перенапряжение выделения водорода уменьшается. В отличие от первой волны, предельный ток которой слабо зависит от концентрации Te(IV) , ток второй волны линейно возрастает с повышением концентрации Te(IV) . Установлено, что ток первой волны увеличивается пропорционально высоте ртутного столба (Н). Для второй волны $d \lg I_{\text{пр}} / d \lg H \approx 0,45$. Это свидетельствует о том, что природа предельного тока обусловлена преимущественно диффузией ионов Te(IV) к поверхности электрода.

Появление небольшой волны с максимумом ($E \approx 0,08 \text{ В}$) при концентрации Te(IV) больше $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ связано с адсорбцией на поверхности электрода продуктов электрохимической реакции, тормозящих электровосстановление ионов Te(IV) , а вторая волна обусловлена снятием торможения продуктами реакции по достижении потенциала десорбции. Продуктом, вызывающим торможение, является пленка Te(0) . Первая волна во многом напоминает адсорбционные предволны Брдички [1]. Однако предволны Брдички обусловлены протеканием обратимого электродного процесса в результате выигрыша энергии при адсорбции продуктов электрохимической реакции. Поэтому первая волна с максимумом на классических полярограммах Te(IV) по физическому смыслу отвечает адсорбционной «псевдопредволне» [1]. Сходна «псевдопредволна» наблюдается при восстановлении соединений мышьяка (III) на р.к.э. в кислых растворах [2]. Эта волна обусловлена торможением электродного процесса пленкой As(0) .

О наличии элементарного теллура, адсорбированного на поверхности ртутного электрода, могут служить данные, полученные из переменноточковых полярограмм (рис. 2).

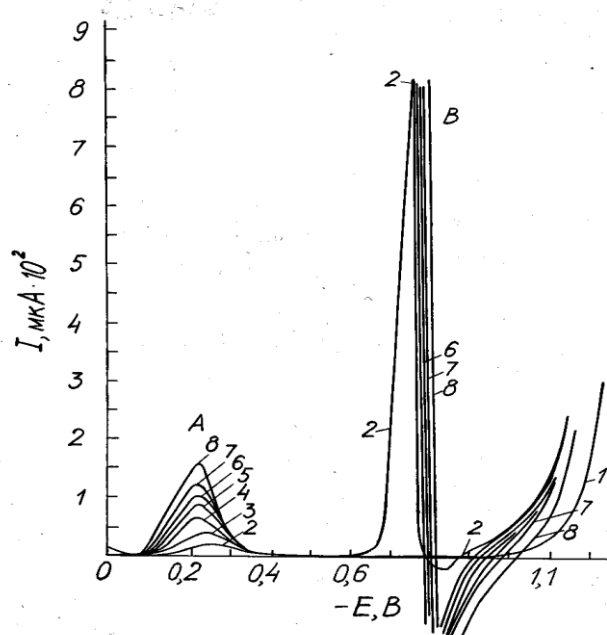


Рис. 2. Переменно-токовые полярограммы электровосстановления ионов Te(IV) на р.к.э. в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (кривая 1) при разных концентрациях (M): 1 – 0; 2 – $5 \cdot 10^{-5}$; 3 – 10^{-4} ; 4 – $1,5 \cdot 10^{-4}$; 5 – $2 \cdot 10^{-4}$; 6 – $2,5 \cdot 10^{-4}$; 7 – $2,9 \cdot 10^{-4}$; 8 – $3,9 \cdot 10^{-4}$

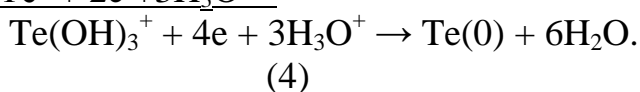
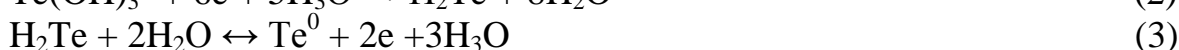
Из переменноточковых полярограмм видно, что с увеличением концентрации Te(IV) в области потенциалов более отрицательных, чем максимум при $E \approx -0,75\text{ В}$, наблюдается «обратный» максимум. Появление «обратного» максимума обусловлено протеканием последующей гетерогенной реакции репропорционирования:



Элементарный теллур, образовавшийся по реакции (1), уменьшает перенапряжение выделения водорода по сравнению с ртутным электродом, на котором отсутствует Te(0) . Если бы на поверхности р.к.э. образовалась пленка HgTe , то на переменноточковых полярограммах не наблюдалось бы появление обратного максимума и изменения перенапряжения выделения водорода. Данное суждение основано также на том, что на переменноточковых полярограммах Se(IV) , полученных в аналогичных условиях, отсутствуют «обратные» максимумы и не уменьшается перенапряжение выделения водорода [3]. Это, очевидно, связано с тем, что в отличие от теллура селен в большей степени склонен к образованию соединения HgSe .

Информация о реакционной способности продуктов электровосстановления Te(IV), том числе и Te(0), может быть получена при наличии в исследуемом кислом растворе наряду с ионами Te(IV) ионов Cd(II). Ранее нами было установлено [4], что присутствие ионов Cd(II) в растворе 0,5 М H₂SO₄ + 2·10⁻⁴ М Te(IV) вызывает уменьшение тока «псевдопредволны» (А). Поскольку ионы Cd(II) и Te(IV) не обладают способностью специфически адсорбироваться на поверхности ртутного электрода, то понижение «псевдопредволны», по-видимому, обусловлено уменьшением степени заполнения поверхности ртутного электрода элементарным теллуrom.

Если исходить из того, что Te(0) образуется на поверхности электрода в результате протекания сопряженных катодных и анодных реакций [5-8],



Наличие ионов Cd(II) в исследуемом растворе приводит к взаимодействию их с H₂Te по реакции



В этом случае вероятность протекания анодной сопряженной реакции (3) с участием H₂Te и суммарной реакции (4), в результате которой образуется Te(0), заметно уменьшается. Если в кислых растворах при электровосстановлении Te(IV) на р.к.э. наблюдается «псевдопредволна», обусловленная адсорбцией Te(0) (рис 1), то в растворах, близких к нейтральным (NaClO₄, NaCl, Na₂SO₄, NaF), подобное явление на классических полярограммах отсутствует.

На рис. 3 представлены классические полярограммы электровосстановления Te(IV) (C_{Te(IV)}=10⁻⁴М) на р.к.э. в растворах NaF с разной концентрацией. Из рис. 3 видно, что на предельном токе классических полярограмм Te(IV), полученных из раствора 0,5 М NaF (кривая 7), наблюдается пологий максимум (А) при E = -1,1 В и четко выраженный максимум (В) с E = -1,1 В. С уменьшением концентрации NaF величина тока этих максимумов уменьшается, а при C_{NaF} < 0,01 М они на полярограммах практически не наблюдаются.

Электровосстановление Te(IV) в этом случае представлено в виде двух волн (рис. 3, кривые 1, 2), что вызвано изменением строения двойного электрического слоя (Ψ'-эффект) на катодные реакции с участием анионных форм Te(IV). Величина токов максимумов (А) и (В) зависит от концентрации ионов Te(IV) в исследуемом растворе. Если максимум (В) увеличивается пропорционально концентрации Te(IV), то максимум (А) достигает максимального значения при концентрации Te(IV) 2·10⁻⁴ М. Дальнейшее увеличе-

ние концентрации Te(IV) приводит к уменьшению тока этого максимума, а при концентрации, близкой к 10^{-3}M , он практически не наблюдается.

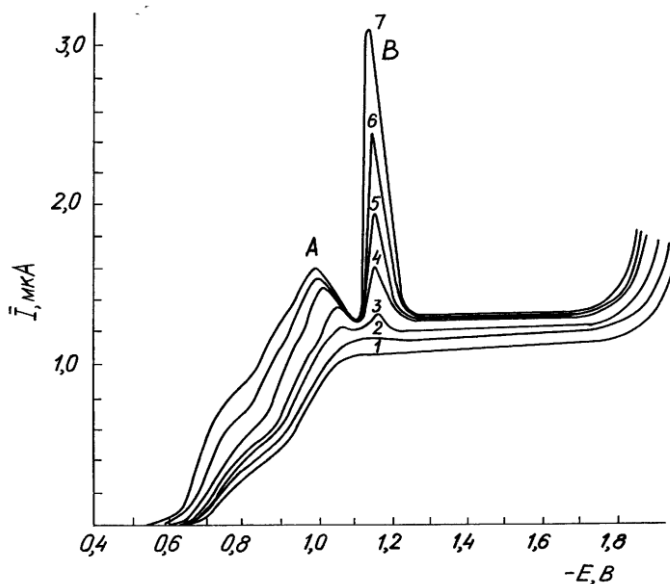


Рис. 3. Классические полярограммы электровосстановления Te(IV) 10^{-4}M на р.к.э. в растворах NaF разной концентрации (M): 1 – 0,005; 2 – 0,012; 3 – 0,025; 4 – 0,05; 5 – 0,1; 6 – 0,2; 7 – 0,5

Установлено, что максимум тока (А) не является фарадеевским, так как на переменноточковых полярограммах, полученных в диапазоне потенциалов проявления этого максимума на классических полярограммах, этот максимум не наблюдается. Отсюда следует, что появление максимума (А) на классических полярограммах обусловлено возникновением тангенциальных движений на поверхности ртутного электрода при адсорбции Te(0) . В этом случае, когда концентрация Te(IV) достаточна для равномерного покрытия ртутного электрода Te(0) тангенциальные движения и связанный с ними максимум (А) не проявляются.

С увеличением рН раствора, как это наблюдается при использовании аммиачно-хлоридных буферных растворов с $\text{pH}=10,0$; $\pi=0,4$ и $\mu=2,0$ (рис.4) нефарадеевский максимум (В) смещается в область более отрицательных потенциалов ($E_m \approx 1,0\text{ В}$). Из рис.4 видно, что величина тока этого максимума увеличивается, достигая максимального значения при $C_{\text{Te(IV)}}=1,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ (кривая 5), а при более высоких концентрациях этот максимум понижается. По достижении концентрации $C_{\text{Te(IV)}} \geq 10^{-3}\text{M}$ покрытие ртутного электрода становится равномерным, поэтому максимум (В) на переменноточковых полярограммах не наблюдается. Аналогичный эффект можно получить увеличивая период капания ртутного электрода [9].

Экспериментально установлено, что при концентрации Te(IV) $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ и периоде капания $t=13$ с максимум (B) на предельном токе волна электровосстановления Te(IV) практически не наблюдается. По уравнению (10):

$$\Gamma_{\text{Te(0)}} = 0,74D^{1/2}t^{1/2}C_{\text{Te(IV)}}, \quad (6)$$

которое связывает величину поверхностного избытка Te(0) $\Gamma_{\text{Te(0)}}(\text{моль/см}^2)$ с коэффициентом диффузии D ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), концентрацией в растворе Te(IV) (моль/дм^3) и временем жизни ртутной капли t (с), определено значение $\Gamma_{\text{Te(0)}} = 1,4 \cdot 10^{-9}$ моль/см². В расчетах использовался коэффициент диффузии $D = 4,44 \cdot 10^{-6}$ см²с⁻¹, который был определен для ионов TeO_3^{2-} в исследуемом буферном растворе по уравнению Ильковича [10]. Исходя из выражения

$$\Delta S = 10^{16}/\Gamma_{\text{Te(IV)}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \quad (7)$$

Оценена площадка ртутной капли, которую занимает Te(0) ($\Delta S \approx 12 \text{Å}$).

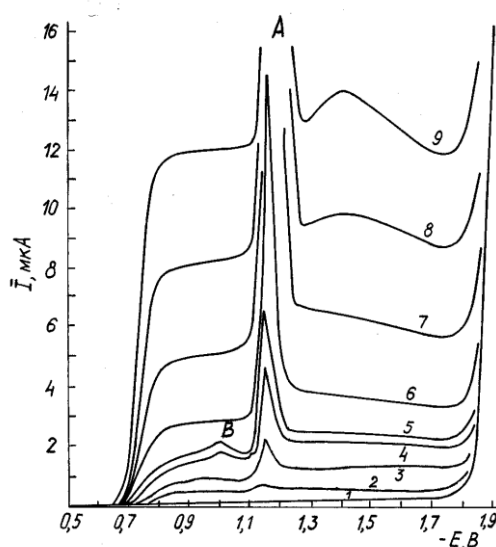


Рис. 4. Классические полярограммы электровосстановления Te(IV) на р.к.э в аммиачно-хлоридном растворе ($\text{pH}=10$; $\pi = 0,4$; $\mu = 2$) для разных концентраций (M): 1 – 0; 2 – $2 \cdot 10^{-5}$; 3 – $6 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,2 \cdot 10^{-4}$; 6 – $2,2 \cdot 10^{-4}$; 7 – $4,2 \cdot 10^{-4}$; 8 – $6,9 \cdot 10^{-4}$; 9 – $1,0 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, из полученных экспериментальных данных в кислых, нейтральных и щелочных растворах следует, что искажения и максимумы на классических полярограммах имеют нефарадеевский характер и обусловлены адсорбцией Te(0) . Адсорбция HgTe в условиях проведенных экспериментов заметной роли не играет.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Майрановский С.Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука. 1966. 286с.
2. *Meites L.* Polarographic Characteristics of +3 and +5 Arsenic in Hydrochloric acid solutions // *J. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 5927.
3. *Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А.* Электровосстановление катионов Те (IV) на ртутном электроде в присутствии катионов Cd (II) и Pb (II) // Доклады НАН РК. 2002, №5. С.44-52.
4. *Стацюк В.Н.* Переменноточковая полярография Se(IV) и Te(IV) в кислых сульфатных растворах // Доклады АН РК. 2003, №6. С.84-88.
5. *Lingane J.J., Niedrach L.W.* Polarography of selenium and tellurium: I The 2-states // *J. Amer. Chem. Soc.* 1948. V. 70, №7. P. 4115-4120.
6. *Lingane J.J., Niedrach L.W.* Polarography of selenium and tellurium: II The 2-states // *J. Amer. Chem. Soc.* 1949. V. 71, №1. P. 196-204.
7. *Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И.* Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука КазССР. 1989. 169с.
8. *Жданов С.И., Пац Р.Д.* О природе полярографических волн четырехвалентных селена и теллура // *Электрохимия.* 1965. Т.1, № 8. С. 947-954.
9. *Майрановский С.Г.* О полярографических максимумах I рода при образовании нерастворимых поверхностно-активных продуктов электродной реакции // *Электрохимия.* 1967. Т.3, № 12. С.1434-1439.
10. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии. М.: Мир. 1965. 560 с.

Резюме

Ғышһылды, бейтарап жкне сiлтiлi (буферлi) ерiтiндiлердегi классикалыһ жкне айналмалы ток полярограммаларынан сынап электродынығ бетiнде Те(0) адсорбциясы басым болатындысы табылды. Онығ адсорбциялыһ параметрлерi Те(0) жабылсан сынап электродынығ ауданы жкне артыһ бетiнiғ шамасы $-Г_1$ аныһталды.

*Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В.Сокольского РГПЦНЗМО РК,
г. Алматы*

Поступила 15.03.07 г.