

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Л.Ф. ФОГЕЛЬ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ Se(IV) НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ Cu(II)

Изучены электродные реакции Se(IV) на стеклоуглеродном электроде в растворах 2M NH_4Cl и 2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в присутствии ионов меди (II). Установлено влияние продуктов на катодные и анодные реакции ионов меди и селена.

Для определения закономерностей формирования на поверхности электрода селенидов металлов необходимо идентифицировать продукты электродных реакций. Особое значение при этом отводится использованию индифферентных электродов. Наиболее информативными в этом отношении могут быть анодные вольтамперные кривые, полученные при сочетании потенциостатической и потенциодинамической поляризации исследуемых электродов, а также циклические вольтамперные кривые в результате проведения катодной и анодной поляризации без обновления поверхности электрода.

Для проведения подобных исследований важно использовать комплексные электролиты, обладающие разной способностью стабилизировать соединения Cu(I) и Cu(II). В этой связи нами использовались электролиты 2M NH_4Cl и 2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с pH=3,6. Методика эксперимента описана в работе [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены катодные и анодные вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде из раствора 2M $\text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3}\text{M Cu(II)}$

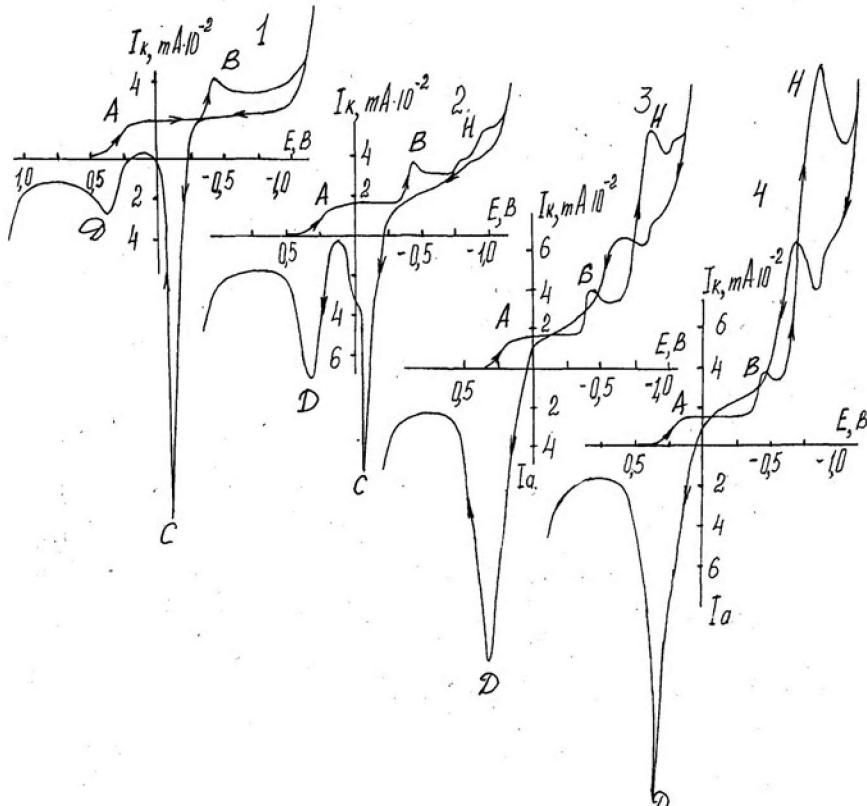


Рис. 1. Вольтамперные кривые, полученные на СУ электроде в растворе 2M NH_4Cl при постоянной концентрации $\text{Cu(II)} = 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ и разных концентрациях Se(IV) (M): 1-0; 2-1,9·10⁻³; 3-3,8·10⁻³; 4-7,4·10⁻³

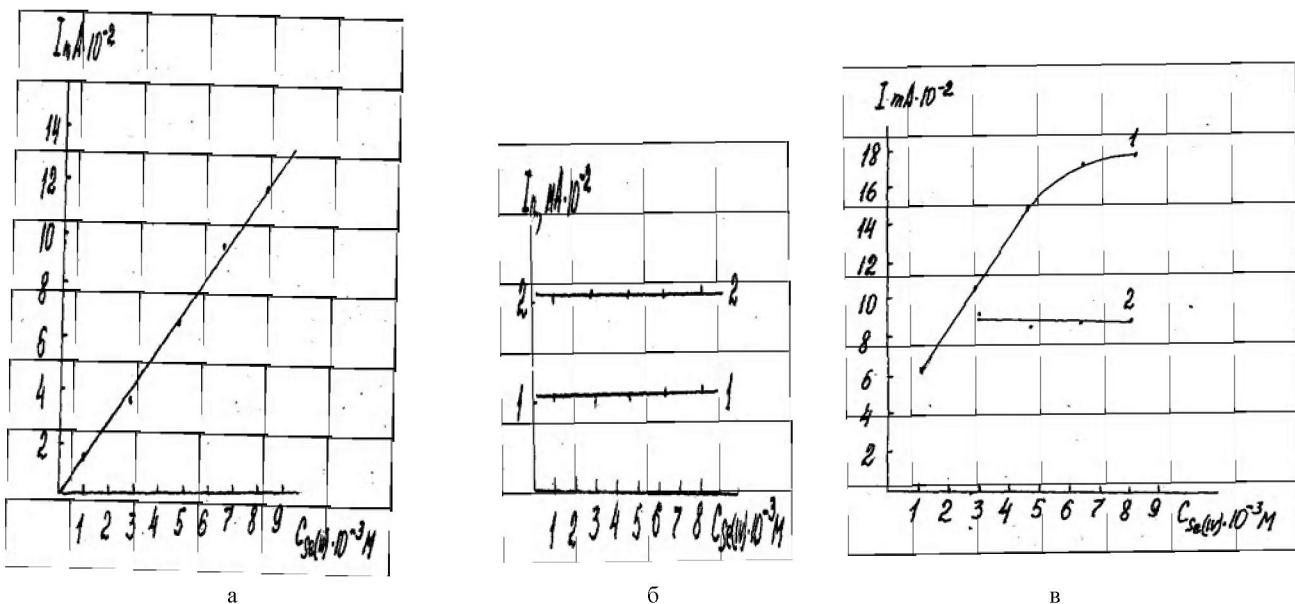


Рис. 2. Зависимости, полученные в растворе $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Cu(II)}$ на стеклоуглеродном электроде: а) изменение величины тока волны (Е) от концентрации Se(IV); б) изменение величины тока волн (А) (кривая 1) и (В) (кривая 2) от концентрации Se(IV). в) Изменение тока пика (Д) от концентрации Se(IV) в растворах $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Cu(II)}$ (кривая 1) и $2\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{Cu(II)}$ (кривая 2)

при разных концентрациях Se(IV) (кривые 2-4) в интервале потенциалов от +0,5 до -1,2 В с последующим изменением развертки потенциала, достигая $E = +1,4$ В. Из рис. 1 видно, что в растворе $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl}$ электровосстановление ионов Cu(II) и ионизация продуктов катодной реакции протекает стадийно. На катодных вольтамперных кривых наблюдаются две волны (А) и (В) с максимумами на предельном токе при $E_A = -0,25$ В и $E_B = +0,38$ В. На анодных кривых появляются два максимума (С) и (Д), потенциалы для которых равны $E_C = -0,12$ В и $E_D = +0,35$ В.

Наличие в исследуемом растворе Se(IV) приводит к появлению на предельном токе второй катодной волны пологого максимума (Н) при $E = -0,9$ В. Величина тока этого максимума линейно связана с концентрацией Se(IV) в интервале от 10^{-3} до $8 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 2а). При этом следует отметить, что величины токов катодных волн (А) и (В) в исследуемом интервале концентраций Se(IV) остаются постоянными (рис. 2б). На анодных вольтамперных кривых увеличение концентрации Se(IV) приводит к понижению тока максимума (С) и увеличению тока максимума (Д) практически без изменения потенциала последнего. По достижению концентрации $\text{Se(IV)} = 4 \cdot 10^{-3}$ М в исследуемом растворе максимум (С) не наблюдается, тогда как максимум (Д) растет и

достигает практически постоянного значения при $C_{\text{Se(IV)}} = 8 \cdot 10^{-3}$ М. Изменение тока максимума (Д) от концентрации Se(IV) приведено на рис. 2в.

На рис. 3 приведены вольтамперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде из раствора $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV) и разных концентрациях Cu(II). Согласно рис. 3 рост концентрации Cu(II) в интервале от 10^{-3} до $9 \cdot 10^{-3}$ М приводит к увеличению тока катодных волн (А) и (В). Однако величина тока волны (Н) в этих условиях практически не изменяется. Следует отметить, что в исследуемом растворе в отсутствии Cu(II) катодные и анодные токи электродных реакций Se(IV) не наблюдаются (рис. 3, кривая 1). Из анодных вольтамперных кривых (рис. 3, кривые 3, 4) следует, что увеличение концентрации $C_{\text{Cu(II)}} > C_{\text{Se(IV)}}$ приводит к появлению хорошо выраженного максимума, потенциал которого соответствует потенциальному максимуму (С) на вольтамперной кривой для раствора, не содержащего Se(IV) (рис. 1, кривая 1).

Представляло интерес рассмотреть влияние Se(IV) на электровосстановление ионов Cu(II) на стеклоуглеродном электроде в растворе $2\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для которого в отличие от $2\text{M} \text{NH}_4\text{Cl}$ характерно появление единственной катодной волны (А) Cu(II) $E \approx -0,12$ В и анодного пика (В) $E \approx +0,13$ В (рис. 4, кривая 1). В присут-

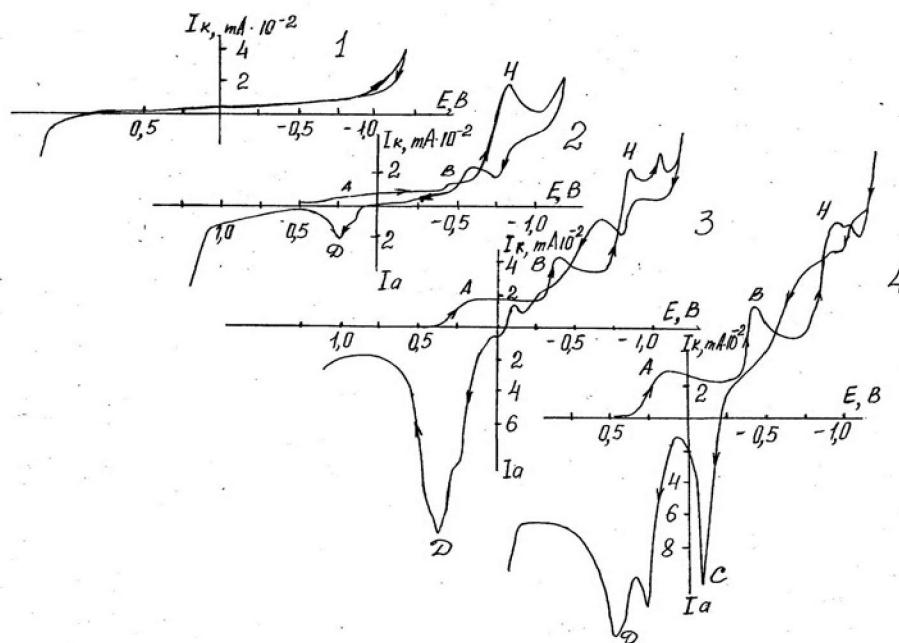


Рис.3. Вольтамперные кривые, полученные на СУ электроде в растворе 2М NH_4Cl при постоянной концентрации $\text{Se}(\text{IV}) = 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ и разных концентрациях $\text{Cu}(\text{II})$ (M): 1-0; 2- $2 \cdot 10^{-3}$; 3- $4,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $7,9 \cdot 10^{-3}$

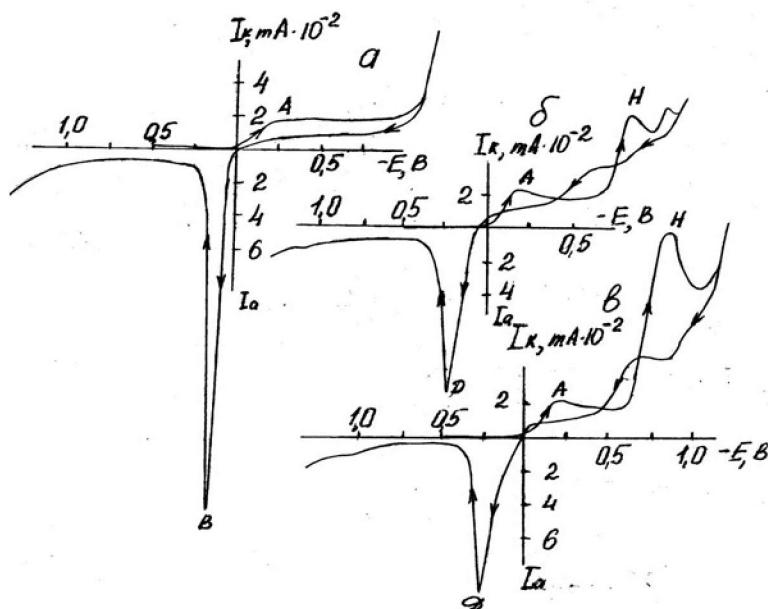


Рис.4. Вольтамперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при постоянной концентрации $\text{Cu}(\text{II}) = 4 \cdot 10^{-3}$ М (а) и разных концентрациях $\text{Se}(\text{IV})$ (M): б) $4 \cdot 10^{-3}$; в) $7,1 \cdot 10^{-3}$

ствии $\text{Se}(\text{IV})$ в растворе 2М(NH_4)₂ SO_4 на предельном токе волны восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(0)$ в области потенциалов более отрицательных, чем -0,7 В, наблюдается волна восстановления $\text{Se}(\text{IV})$. Величина тока этой волны растет пропорционально концентрации $\text{Se}(\text{IV})$ в исследуемом растворе. Сходные явления имеют место

при электровосстановлении $\text{Se}(\text{IV})$ на ртутном электроде [2].

На анодных вольтамперных кривых, полученных из раствора 2М(NH_4)₂ SO_4 в присутствии $\text{Se}(\text{IV})$ вместо максимума (В) при более положительных потенциалах появляется максимум (Д) с $E \approx 0,25 \div 0,27$ В. Величина тока этого пика

достигает постоянного значения при изменении концентрации Se(IV) от $3 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ M (рис.2в, кривая 2).

Для определения качественного и количественного состава продуктов электровосстановления Se(IV) на стеклоуглеродном электроде, покрытом элементной медью, важное место отводится электролизу в потенциостатических условиях с последующей фиксацией анодных вольтамперных кривых. На рис.5 приведены зависимости изменения величины тока анодного пика (D) в растворах 2M NH₄Cl (кривая 1) и 2M(NH₄)₂SO₄ (кривая 2) от потенциала электролиза в потенциостатических условиях.

Согласно рис.5 максимальный анодный ток наблюдается при выдерживании электрода при потенциале $E = -0,8$ В. При повторном снятии вольтамперных кривых без обновления поверхности электрода с увеличением числа циклов катодные и анодные кривые претерпевают существенные изменения. На рис.6а приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде в растворе 2M NH₄Cl + $2 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV) + $2 \cdot 10^{-3}$ M Cu(II). Из рис.6а видно, что на кривой 2 при потенциале $E \approx 0,1$ В на предельном токе волны (A) электровосстановления

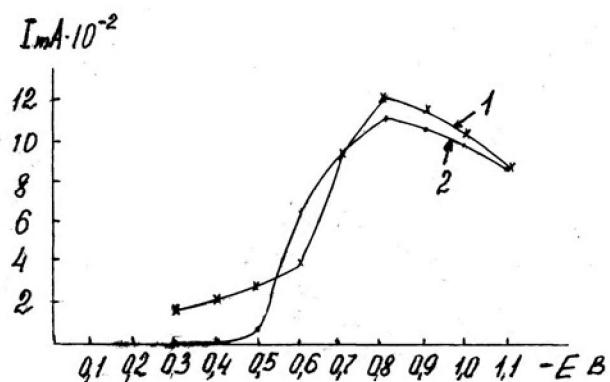


Рис.5. Зависимость величины тока пика окисления меди от потенциала накопления в растворах:
1- 2M NH₄Cl (1) и 2M(NH₄)₂SO₄ (2), содержащих $4 \cdot 10^{-3}$ M Cu(II) + $4 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV). Время накопления 50 с

ионов Cu(II) до Cu(I) наблюдается волна с небольшим максимумом тока. С увеличением числа циклов потенциал и величина тока волны G изменяется незначительно. Вместо волны (B), соответствующей разряду ионов Cu(I) до Cu(0) (рис.6а, кривая 1), в области потенциалов от -0,43 до -0,85 В наблюдается максимум тока. При повторном снятии вольтамперной кривой величина тока этого максимума растет (рис.6а, кривые 2,3), а затем уменьшается, достигая постоянного зна-

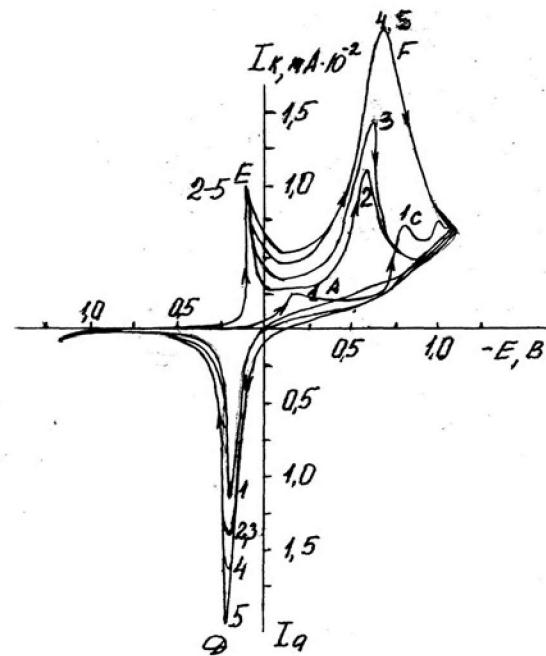
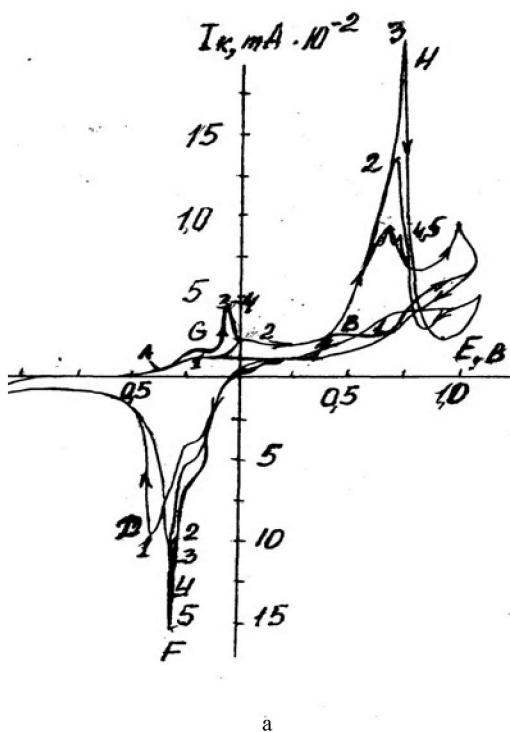
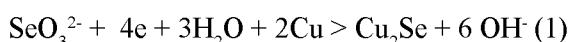


Рис.6. Циклические вольтамперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде в растворах: а- 2M NH₄Cl + $2 \cdot 10^{-3}$ M Cu(II) + $2 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV); б- 2M (NH₄)₂SO₄ + $2 \cdot 10^{-3}$ M Cu(II) + $2 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV).

чения (рис.6а, кривые 4,5). В аналогичных условиях на анодных вольтамперных кривых потенциал максимума (D) (рис.6а, кривая 1) с увеличением числа циклов смещается в область более отрицательных потенциалов, а величина тока этого максимума (F) растет (рис.6а, кривые 2-5).

В растворе $2M(NH_4)_2SO_4 + 2 \cdot 10^{-3}M Se(IV) + 2 \cdot 10^{-3}M Cu(II)$ при повторном снятии вольтамперных кривых без обновления поверхности электрода (рис.6б, кривые 2-4) при потенциалах более положительных, чем волна (A), наблюдается волна (E) с четко выраженным максимумом ($E \approx 0,15$ В). Вместо волны (C) электровосстановления Se(IV) (рис.6б, кривая 1) при менее отрицательных потенциалах проявляется пологий максимум (F) (рис.6б, кривые 2-4). С увеличением числа циклов ток этого максимума, также как и волны (E) растет (рис.6б, кривые 2-6). На анодных кривых, полученных в сульфатном растворе, с ростом числа циклов ток анодного максимума (D) увеличивается без изменения потенциала пика.

Отсутствие анодного и катодного тока на стеклоуглеродном электроде в растворах $2M NH_4Cl$ и $2M(NH_4)_2SO_4$, содержащих Se(IV), а также появление этих токов при наличии элементной меди на поверхности исследуемого электрода обусловлено протеканием следующих электродных процессов:



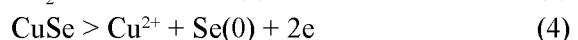
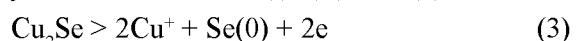
Об определяющем влиянии Cu(0) на электровосстановление Se(IV) может служить тот факт, что ионы Se(IV) не оказывают влияния на величину тока катодных волн (A) и (B) в $2M NH_4Cl$ и единственной волны (A) в растворе $2M(NH_4)_2SO_4$ (рис.2). Следует отметить, что в исследуемых растворах с $pH=3,6$ электровосстановление Se(IV) происходит при более отрицательных потенциалах, чем в кислых сульфатных растворах [1]. Такое положение волны Se(IV) обусловлено изменением реакционной способности ионов Se(IV) с увеличением pH. Подобное явление имеет место на Hg-электроде при различных значениях pH раствора [2].

Отличие потенциалов анодных пиков (D) на фонах $2M NH_4Cl$ и $2M(NH_4)_2SO_4$ (рис. 1,3) свидетельствует об образовании при катодной по-

ляризации на поверхности стеклоуглеродного электрода продуктов с разной электрохимической активностью. Использование хлоридных растворов, в которых ионы Cu(I) стабилизируются в виде хлоридных комплексов $\lg \beta_{CuCl_2} = 5,63$ [3], образование селенидов меди(I) более вероятно, чем в сульфатных растворах. Такое суждение во многом подтверждается анодными вольтамперными кривыми. Величина тока максимума (C) электроокисления Cu(0) до Cu(I) (рис.1, кривая 1) с увеличением концентрации Se(IV) уменьшается, а при $C_{Se(IV)} \geq 4 \cdot 10^{-3}M$ этот максимум на кривых практически не наблюдается. Максимум анодного тока (D) с ростом концентрации Se(IV) в растворе $2M NH_4Cl$ увеличивается (рис.1, кривые 2-4) и его потенциал практически совпадает с потенциалом электроокисления Cu(I) до Cu(II) в соответствующем растворе, не содержащим Se(IV) (рис.1, кривая 1).

В отличие от раствора $2M NH_4Cl$ в $2M(NH_4)_2SO_4$ в аналогичных условиях увеличение $C_{Se(IV)}$ приводит к уменьшению тока пика (B) и появлению тока пика (D) при более положительных потенциалах. Следует отметить, что величина тока пика (D) в этих условиях заметно меньше пика (B) и мало изменяется с увеличением концентрации Se(IV) (рис. 2 в, кривая 2), тогда как на фоне NH_4Cl (рис.2в, кривая 1) имеет место противоположная тенденция.

Если продуктами катодных реакций на стеклоуглеродном электроде в исследуемых растворах являются селениды меди (II), (I), соотношение между которыми определяется природой фонового электролита и наличием растворенного кислорода, то продуктами анодных реакций могут быть ионы меди (I), (II) и Se(0).



Из приведенных данных следует, что ионы меди (I), (II) не вступают во взаимодействие с ионами Se(IV).

Образовавшиеся в результате катодных реакций (1,2) селениды меди при анодной поляризации электрода в процессе снятия циклических вольтамперных кривых не окисляются полностью и остаются на поверхности электрода. Эти соединения вызывают ускорение электровосстановления ионов меди. Наиболее четко это проявляется на фоне $2M(NH_4)_2SO_4$ (рис.6б), когда

электровосстановление Cu(II) протекает с образованием Cu(0). Сходная тенденция имеет место и в растворе 2M NH₄Cl при протекании электровосстановления Cu(I) до Cu(0) (волна G), когда конечным продуктом является Cu(0). Наличие на поверхности стеклоуглеродного электрода селенидов меди не оказывает существенного влияния на потенциал волны (A) реакции Cu(II) → Cu(I).

Образовавшиеся в процессе циклирования продукты катодных реакций способствуют электровосстановлению Se(IV) при более положительных потенциалах (рис. 6а, кривые 2-5). Однако с увеличением числа циклов максимум (H) электровосстановления Se(IV), так же как и волна (E), на фоне 2M(NH₄)₂SO₄ достигает практически постоянной величины, что, по-видимому, связано с насыщением поверхности стеклоуглеродного электрода продуктами реакции. Насыщение поверхности электрода продуктами реакций, так и изменение их природы может привести к падению тока электровосстановления Se(IV), как это имеет место на фоне 2M NH₄Cl (рис. 6а, кривые 4,5).

Таким образом, исходя из полученных экспериментальных данных следует:

1. Электровосстановление ионов Se(IV) в растворах 2M(NH₄)₂SO₄ и 2M NH₄Cl, содержащих Cu(II), происходит на поверхности покрытой элементной медью.

2. Установлено, что продуктами электровосстановления Se(IV) в хлоридных и сульфатных растворах на стеклоуглеродном электроде, покрытом Cu(0), являются селениды меди (II), (I), обладающие электрохимической активностью.

3. Селениды меди ускоряют процесс электровосстановления ионов Cu(II) и Cu(I) на стадии образования Cu(0) в сульфатных и хлоридных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электродные реакции ионов меди (II) и селена (IV) на стеклоуглеродном электроде в сернокислых растворах // Известия НАН РК (сер. хим.). 2007. №3 . С. 48-51.

2. Стациук В.Н. Адсорбция и электродные процессы комплексов металлов с гетероциклическими аминами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Алматы, 2005. 45 с.

3. Hogfeldt E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Inorganic Ligands N.Y. - Oxford: Pergamon Press, 1982. 330 с.

Резюме

Мыс(II) иондары бар 2M NH₄Cl және 2M (NH₄)₂SO₄ ерітінділердегі шынықөміртек электродында Se (IV) электродты реакциялары зерттелді. Мыс және селен иондарының катодты және анодты реакцияларына реакция онімдерінің әсері қарастырылды.