

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Л.Ф. ФОГЕЛЬ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II), СЕЛЕНА(IV) НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ 2М NH₄Cl В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ In(III)

Исследованы электродные реакции меди(II) и селена(IV) на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М NH₄Cl при разных концентрациях In(III). Получены экспериментальные данные, позволяющие получить информацию об образовании на поверхности индифферентного стеклоуглеродного электрода двойных и тройных соединений селена.

Ранее нами было показано, что электровосстановление ионов Se(IV) во многом определяется природой материала электрода [1,2]. Подобно ртутному электроду [3], а также компактным электродам из серебра, меди электровосстановление Se(IV) происходит на стеклоуглеродном электроде, покрытым пленкой ртути, серебра и меди. Продуктами этих реакций являются селениды меди (II), (I), серебра (I) и ртути (II).

Представляло интерес установить влияние ионов In(III) на электродные процессы на стеклоуглеродном электроде с участием ионов меди(II), селена(IV) в растворе 2М NH₄Cl (pH= 3,6) обеспечивает стабилизацию хлоридных комплексов меди(I) и ускоряет электровосстановление ионов(III) на стеклоуглеродном электроде [2].

На рис. 1 приведены катодные и анодные вольтамперные кривые на стеклоуглеродном

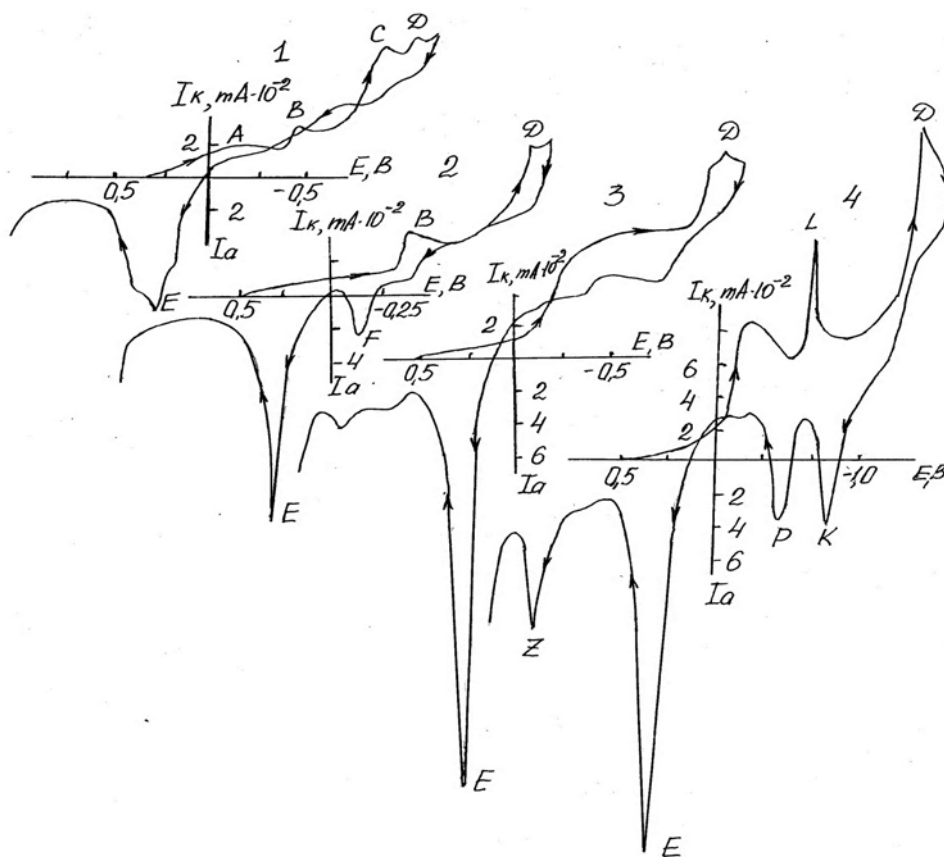


Рис.1. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М NH₄Cl + 4·10⁻³М Cu(II) + 4·10⁻³М Se(IV) при разных концентрациях In(III) (М): 1-0; 2-1,9·10⁻³; 3-3,7·10⁻³; 4-5,4·10⁻³

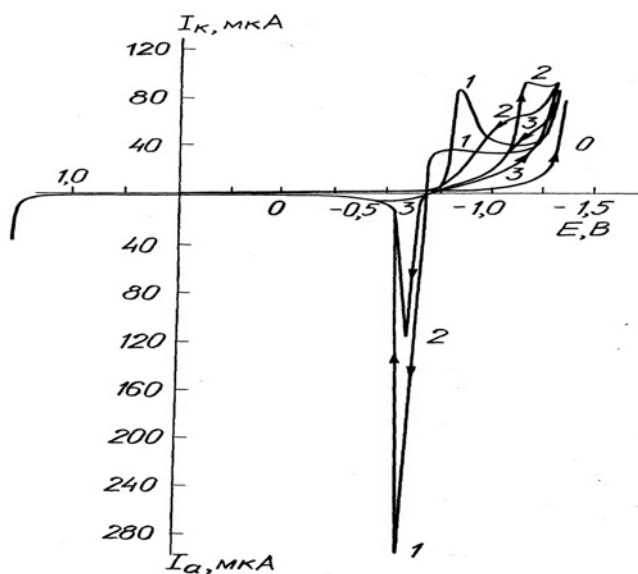


Рис. 2. Вольтамперные кривые In(III) $4 \cdot 10^{-3} \text{M}$ на стеклоуглеродном электроде в растворе $2 \text{M NH}_4\text{Cl}$ для разных концентраций Se(IV) (M): 1-0; 2- $5 \cdot 10^{-4}$; 3- 10^{-3} .

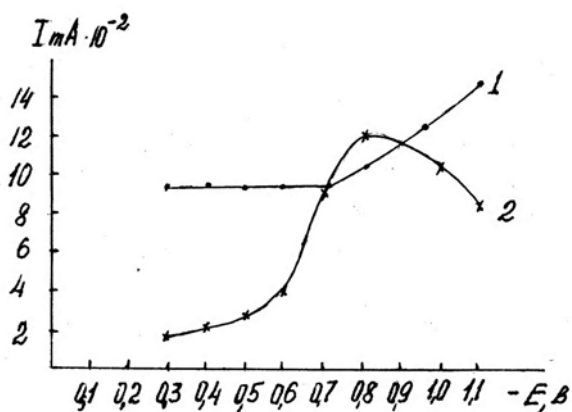


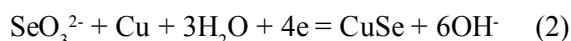
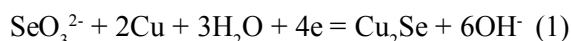
Рис.3. Влияние потенциала накопления CuInSe_2 (1) и Cu_2Se (2) на величину тока их окисления на стеклоуглеродном электроде в растворе $2 \text{M NH}_4\text{Cl}$

электроде в растворе $2 \text{M NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M Cu(II)} + 4 \cdot 10^{-3} \text{M Se(IV)}$ (кривая 1) с разным содержанием In(III) (кривые 2-4). Катодные вольтамперные кривые снимали от $E = +0,5 \text{ В}$ до $E = -1,2 \text{ В}$. Анодные кривые были получены при изменении направления развертки потенциала от $-0,2 \text{ В}$ до $+1,3 \text{ В}$. Такое фиксирование вольтамперных кривых позволяет определить электрохимическую активность как исходных компонентов раствора Cu(II), Se(IV), In(III), так и продуктов их электродных реакций, образующихся на поверхности индифферентного стеклоуглеродного электрода.

Не останавливаясь подробно на катодно-анодной вольтамперной кривой (рис. 1, кривая 1) и электродных реакциях, природа которых обсуждалась в работах [1,2], рассмотрим влияние ионов индия(III).

Согласно рис. 1 (кривые 2-4) видно, что с увеличением концентрации In(III) катодная волна (А), отвечающая электровосстановлению хлоридных комплексов Cu(II) до Cu(I) значительно уменьшается. Однако величина тока второй волны (В), отвечающая катодной реакции $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ увеличивается. Начальный потенциал этой волны смещается в область более положительных потенциалов. В этих условиях волна (С) уменьшается, а величина тока максимума (D) увеличивается. На анодных кривых (рис.1, кривая 2) при потенциале $E = -0,13 \text{ В}$ появляется максимум (F). Этот максимум проявляется, когда $C_{\text{In(III)}} \geq 10^{-3} \text{M}$.

Дальнейшее увеличение концентрации In(III) не приводит к появлению максимума (F). Интересно отметить, что потенциал максимума (F) соответствует анодному максимуму окисления Cu(0) до Cu(I) на стеклоуглеродном электроде в $2 \text{M NH}_4\text{Cl}$, в котором отсутствует Se(IV) (рис.2). Из рис.2 следует, что увеличение концентрации селенит-ионов приводит к уменьшению катодной волны и анодного максимума из-за связывания In(III) селенит-ионами. Образование плохо растворимого $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$ приводит к уменьшению концентрации селенит-ионов, способных вступать во взаимодействие с Cu(0) с образованием селенидов меди по реакциям:



Отсюда следует, что появление максимума (F) обусловлено наличием на поверхности стеклоуглеродного электрода элементной меди, которая не вступила во взаимодействие с ионами SeO_3^{2-} по реакциям (1,2).

Увеличение концентрации In(III) приводит к изменению формы катодного максимума (E), увеличению тока этого максимума (рис.1, кривые 1-4). В области потенциалов $E \approx 0,9 \text{ В}$ наблюдается максимум (Z), величина тока которого увеличивается с ростом концентрации In(III). По достижению концентрации In(III) в исследуемом растворе $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ на катодной волне при $E \approx -0,5 \text{ В}$ появляется узкий, четко выраженный максимум (L), а при потенциалах более отрица-

тельных, чем $-1,1$ В, наблюдается волна восстановления In(III) . При изменении направления разворота потенциала на анодных кривых в этих условиях появляется максимум (К) ($E \approx -0,62$ В) и (Р) ($E \approx -0,32$ В). Максимум (К) отвечает окислению In(0) , который образуется в результате катодной реакции не связанного In(III) до In(0) . Максимум (Р) соответствует электродным реакциям с участием CuInSe_2 .

Из полученных экспериментальных данных следует, что по достижению концентрации In(III) $2 \cdot 10^{-3}$ М на анодных кривых наблюдается единственный максимум (Е), который достигает максимального значения тока при соотношении концентраций $C_{\text{Cu(II)}} = 2 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{Se(IV)}} = 2 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{In(III)}} = 2 \cdot 10^{-3}$ М. Отсюда следует, что максимум (Е) содержит количественную и качественную информацию об образовании соединения CuInSe_2 .

В этой связи интересно было установить влияние потенциалов, при которых протекают катодные реакции, на формирование этого соединения. На рис. 3 приведена зависимость изменения тока максимума (Е) от катодных потенциалов накопления на стеклоуглеродном электроде в растворах $2\text{M NH}_4\text{Cl} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M Cu(II)} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)}$ (кривая 2) и $2\text{M NH}_4\text{Cl} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M Cu(II)} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M Se(IV)} + 2 \cdot 10^{-3}\text{M In(III)}$ (кривая 1).

После выдерживания электрода при определенном катодном потенциале от $-0,3$ до $-1,1$ В в течение 50 секунд и последующим скачком потенциала до $E = -0,25$ В фиксировали анодные кривые от $E = -0,25$ В до $E = +1,3$ В. Из рис. 3 (кривая 1) следует, что величина тока максимума (Е) с изменением катодного потенциала от $E = -1,1$ В до

$E = -0,7$ В уменьшается, тогда как в интервале от $E = -0,7$ В до $E = -0,3$ В величина тока практически остается постоянной.

Совершенно иная зависимость изменения тока (Е) от потенциала выдерживания электрода имеет место в растворе, не содержащем In(III) (рис. 2, кривая 2). Согласно рис. 3 наличие в исследуемом растворе In(III) приводит не только к стабилизации на поверхности стеклоуглеродного электрода селенидов меди, но и к образованию соединения CuInSe_2 в интервале потенциалов от $E = -1,1$ В до $E = -0,3$ В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стацюк 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. Стацюк В.Н., Фогель Л.А. Электродные реакции индия (III), меди (II), (I) на стеклоуглеродном электроде в хлоридных растворах, содержащих селен (IV) // Известия НАН РК (сер. хим.). 2007. №2 . С. 26-32.
3. Стацюк В.Н. Адсорбция и электродные процессы комплексов металлов с гетероциклическими аминами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Алматы, 2005. 45 с.

Резюме

In(III) иондарының әртүрлі концентрацияларында $2\text{M NH}_4\text{Cl}$ ерітіндісіндегі шыныкөміртек электродында мыс (II) және селен (IV) электродты реакциялары зерттелді. Индиферентті шыныкөміртек электродының бетінде селеннің екі және үш қабатты қосылыстарының түзілетіндігі жайлы хабар беретін тәжірибелік мәліметтер алынды.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы* *Поступила 23.06.2008 г.*