

УДК 541.13

Ә.Б. БАЕШОВ, Б.Э. МЫРЗАБЕКОВ

СҰЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ СЕLEN (IV) ИОНДАРЫНЫң ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОДТАРДАҒЫ КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты АҚ», Алматы қ.

Se(IV) иондарының әртүрлі (графит, темір, титан) электродтарда қышқылды және нейтралды орталардағы катодты тотықсыздануы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде титан катодында барлық жасадайда, ал темір электродында қышқылды ортада 1,8-2,2 В кернеу бергенде қызыл аморфты селен түзілетіндегі және графит электродының p-типті селенмен қапталуына орай катодтық үдерістің тәжелетіндегі анықталды.

Халкогендердің екілі болып табылатын селен – технологиялық және биологиялық маңызды элементтердің бірі. Селен элементімен жартылай-өткізгіш технологиясы, целлюлозды-қағаз, минералды тыңайтқыштар және түсті металлургия өндірістері тығыз байланысты. Бұл элементтің биологиялық маңыздылығы оның адам ағзасындағы күшті табиғи антиоксидант қызметін атқаратындығы және де метаболизм үдерісіне қатысып ағзаның иммунологиялық жүйесін күштеп оны қолдайтындығы. Дегенмен селен – адам ағзасы үшін қауіпті. Оның ағзаға қауіпсіз тәуліктік қажеттілігі – 50–220 мкг. Осыған орай селеннің жетіспеушілігі ғана емес, әртүрлі өндіріс орындарынан шығатын селен қосылыстары қалдықтарының крошаған ортаға тасталуы адам өмірі үшін қауіпті аурулардың тууына алып келеді. Сондықтан қазіргі таңда құрамында селені бар қалдықтарды әртүрлі әдістермен залалсыздандырып, олардан селеннің пайдалы қосылыстарын алу жұмыстары жүргізілуде.

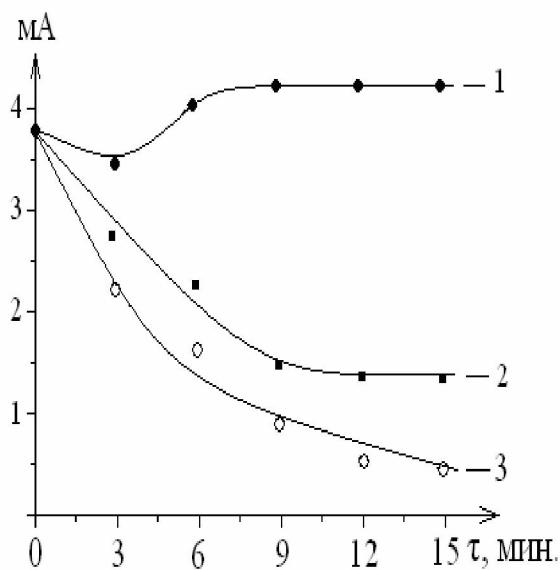
Қазіргі заман техникасының сұранысына көп ие болып жүрген бұл элементке және оның қосылыстарына қойылатын негізгі талап олардың өте таза болуы. Аталған элементтің қолданылу көністігі ұлғайған сайын оның химиялық, физика-химиялық және электрохимиялық қасиеттерін зерттеу қажеттілігі және олардың таза немесе тазалығы өте жоғары қосылыстарын алу технологиясын жасау мәселелері туындаған отыр.

Осыған орай біздің жұмысымында тазалығы өте жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін электрохимиялық әдіспен селеннің катодты поляризациясы зерттелінді.

Периодтық қестедегі (VI) топ элементтері S, Se, Te қатары бойынша электр өткізгіштік қасиетін қарастырсақ, күкірттің – диэлектрик, селеннің – жартылай өткізгіштік, ал теллурдың металл секілді электр өткізгіш қасиеті бар екендігін байқаймыз. Селеннің осы жартылай-өткізгіштік және фотосезімталдық қасиеті оның электрохимиялық жағдайына өте күшті әсерін тигізеді.

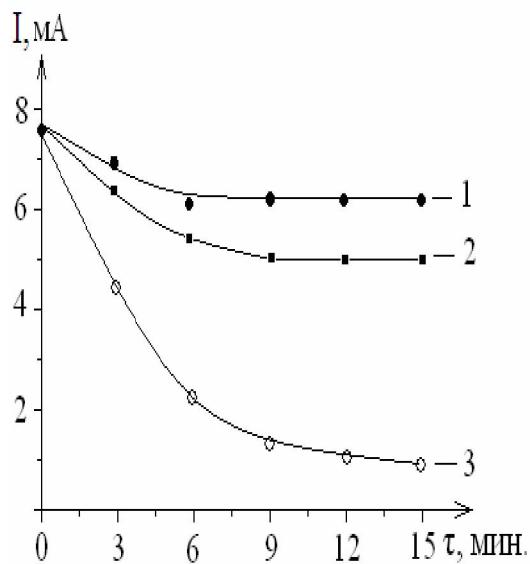
Күкірт қышқылның 0,1 н концентрациясында селен (IV) иондарының катодты поляризациясы кезінде түзілетін “n” және “p”-типті селеннің электрохимиялық қасиеттері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде “n”-типті селеннің катодты поляризациясына жарықтың әсер етпейтіндігін, ал “p”-типті селеннің катодты поляризация әлеуетінің мәнін күрт төмендететіндігін байқаган [1,3,5].

Біздің жұмысымында селен (IV) иондарының 1М күкірт қышқылы ерітіндісінде титан (Ti), темір (Fe), графит (C) электродтарына 1,6 В кернеу беру кезіндегі катодты тотықсыздануы зерттелінді. 1-суретте (2,3-қисықтары) көрініп түрғандай темір және графит электродтарында уақыт өте ток күшінің мәні күрт төмендеуі орын алады, ал электрод беті сұр түсті селенмен қапталатындығы анықталды. Қосымша электрод ретінде – платина пластинкасы қолданылды. Бұл электролиз барысында электродтардың “p”-типті селенмен қапталуына орай, ток өткізгіштігінің күрт төмендеуіне байланысты.



1-сурет. Селен (IV) иондарының қышқылды ортада әртүрлі электродтарда тотықсыздану тоғының уақытқа байланысты өзгеруі. ($V = 1.6\text{B}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$, $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

Ал титан электродында электролиздің алғашқы үшінші минутына дейін ток мәнінің төмендеуі жүріп (1-сурет, 1-қисығы), ары қарай электрод бетінде ток мәнінің белгілі мөлшерге дейін қайта өсуі байқалады. Титан электродының бетінде қызыл түсті аморфты селен ұнтақтары түзілестіндігі анықталды. Бұл құбылысты катодты поляризация кезіндегі титанның титан (III) иондарын түзе еритіндігімен түсіндіруге болады [6].



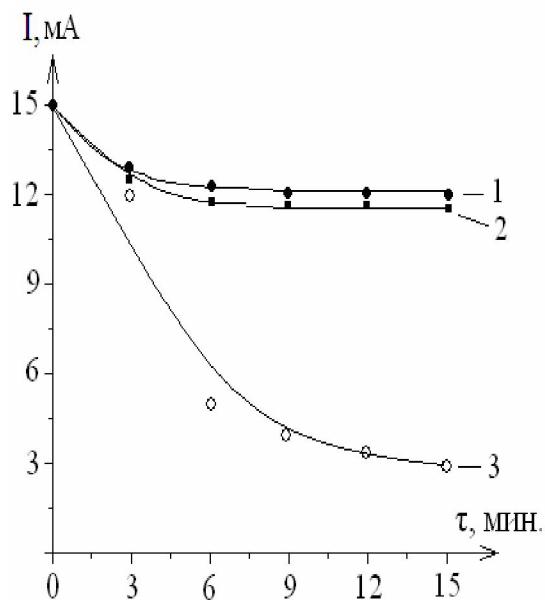
2-сурет. Селен (IV) иондарының әртүрлі электродтарда тотықсыздану тоғы мәнінің уақытқа байланысты өзгеруі. ($V = 1.8\text{B}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$, $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

Электролиз барысында электродтар аралығындағы кернеуді 1,8-2,2 В жоғарылатқанымызда (2 және 3 сурет – 1,2 тәуелділіктері) Ті және Fe электродтарында бірден қызыл түсті аморфты селен түзіліп, ток күшінің мәні алғашқыда аздал төмендеп, ары қарай өзгеріске ұшырамайтындығы анықталды. Бұл жағдайларда да графит электродында алғашқындағы дай электрод бетінің металдық селенмен қапталуы орын алды.

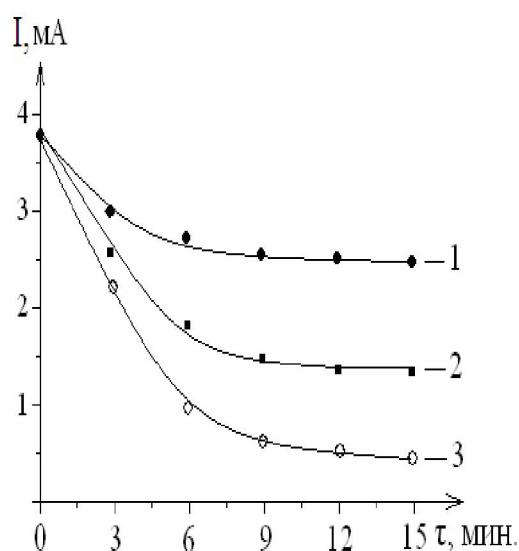
Электролиздің жағдайына, электролиттің құрамына және температурасына қарай электролит құрамындағы селенде қызыл аморфты, сұр түсті гексагональді немесе осы екеуінің арасынан

түрлендірілген қоспасы түрінде тотықсыздандыруға болатындығы белгілі [2,3]. Сонымен қатар селеннің катодты поляризациясына электрод материалының табиғаты да үлкен әсер ететіндігі көрініп тұр.

Электролизді 0,5M Na_2SO_4 ерітіндісінде аталған электродтарда (Ti, Fe, C), селен (IV) иондарының катодты поляризациясын зерттегендімізде, электродтар аралығындағы көрнеуді 1,6В-тан 2,2В-қа арттырғанда титан электродында үш жағдайда да бастапқыда сұр, уақыт өте қызыл түсті аморфты селеннің түзілестіндігі және ток мәні бастапқы кезде белгілі бір мәнге дейін төмендей, кейін өзгеріске ұшырамайтындығы анықталды. Ал бұл ортада үш жағдайда да Fe және C электродтары бірден сұр түсті селенмен қапталатындығы байқалды.

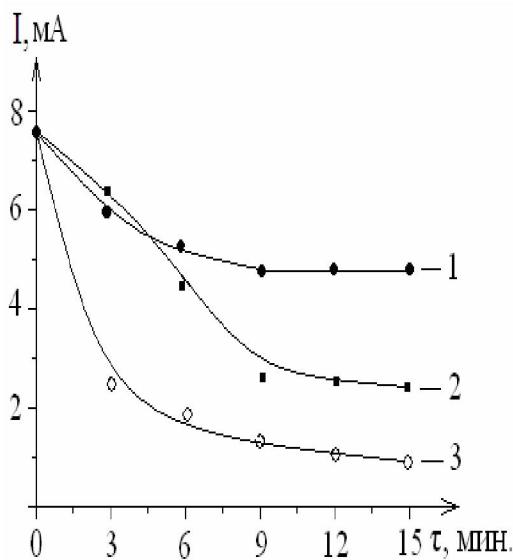


3-сурет. Селен (IV) иондарының әртүрлі электродтардағы тотықсыздану тоғынын уақытқа байланысты өзгерісі.
($V = 2.2\text{V}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$, $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$). Электродтар: 1- титан, 2- темір, 3- графит

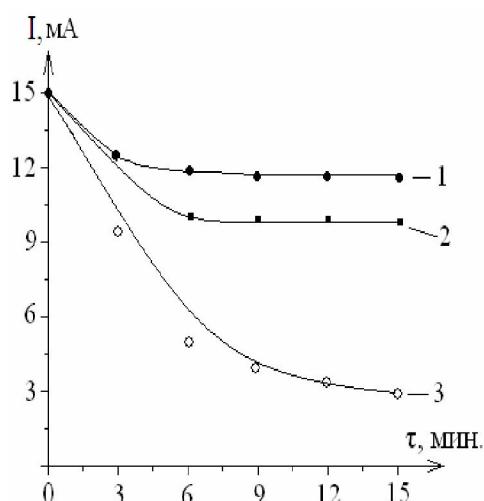


4-сурет. Селен (IV) иондарының әртүрлі электродтарда нейтралды ортада тотықсыздану тоғы мәнінің уақытқа байланысты өзгеруі. ($V = 1.6\text{V}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$, $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

[4] автордың енбегінде нейтралды ортада темір электродында селен (IV) иондарының поляризация жоқ кезде цементацияланатындығы туралы мәліметтер келтірілген.



5-сурет. Селен (IV) иондарының тотықсыздану тоғы мәнінің әртүрлі электродтарда натрий сульфаты ерітіндісінде уақытқа байланысты өзгерісі. ($V = 1.8\text{B}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$, $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$, $t = 25^\circ\text{C}$).
Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит



6-сурет. Селен (IV) иондарының тотықсыздану тоғы мәнінің әртүрлі электродтарда нейтралды ортада уақытқа байланысты өзгерісі. ($V = 2.2\text{B}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$, $\text{Se(IV)} = 1\text{M}$, $t = 25^\circ\text{C}$). Электродтар: 1 – титан, 2 – темір, 3 – графит

Біз электролизді қышқылды ортада мыс электродында селен (IV) иондарының катодты поляризациясын қарастырған болатынбыз. Бірақ мыс электродын электролитке батырған сэтте бірден селенің цементациялануына байланысты электрод пассивацияланып бірден электролиз жүрмей қалды.

Сонымен біздің жұмысымызда селен (IV) иондарының әртүрлі электродтарда катодты тотықсыздануы, электродтарға әртүрлі кернеу беру арқылы зерттелінді. Зерттеу нәтижесінде титан катодында барлық жағдайда, ал темір электродында қышқылды ортада 1,8-2,2В кернеу бергенде қызыл аморфты селен түзілетіндігі және графит электродының “р”-типті селенмен қапталуына орай катодтық удерістің тежелетіндігі анықталды.

ӨДЕБІЕТ

1. Gobrecht H., Kuhnkes R., Townsend A. Ztschr. Elecktrochem., 63, 541, 1959.
2. Graham A.K., Pinkerton H.Z., Boyd H.J., Electrochim J. Sos., 106, 651, 1959.
3. Баевшов А.Б., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 172 с.

-
4. Кузнецов В.В., Конышина Э.Н., Карасик А.С. Ученые записки Пермского ун-та, 1968. №194. С. 27.
 5. Абраров О.А., Бигелиев В.М. Электроосаждение селена и теллура. Ташкент: ФАН, 1976. 96 с.
 6. Баешов А., Кожанов Б., Букетов Е.А. Об анодном пике на катодной патенциодинамической кривой титанового электрода в кислой среде // ДАН СССР. 1982. Т.265. №1. С.113-115.

REFERENCES

1. H. Gobrecht, R. Kuhnies, A. Townsend, Ztschr. Elektrochem., **1959**, 63, 541 (in Russ.).
2. A.K. Graham, H.Z. Pinkerton, H.J. Boyd, J. Electrochem. Soc., **1959**, 106, 651 (in Russ.).
3. Baeshov A. B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Alma-Ata, Nauka, **1989**, 172 (in Russ.).
4. V.V. Kuznecov, Je.N. Kon'shina, A.S. Karasik, Uchenye zapiski Permskogo Un-ta, **1968**, №194, 27 (in Russ.).
5. Abrarov O.A., Bigeliev V.M. Tashkent, FAN, **1976**, 96 (in Russ.).
6. Baeshov A., Kozhanov B., Buketov E.A. DAN SSSR, **1982**, t.265, №1, 113-115 (in Russ.).

Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Se(IV) НА РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

АО «ИОКЭ им. Д. В. Сокольского» г. Алматы

Исследовано катодное восстановление Se(IV) на разных электродах (железный, титановый и графитовый) в кислых и нейтральных растворах. Показано, что на титановом электроде селен восстанавливается в виде красного аморфного, в кислой среде на железном электроде его восстановление протекает при напряжении 1,8-2,2 В. Установлено, что графитовый электрод покрывается селеном "р"-типа, вследствие чего идет торможение катодного процесса.

Baeshov A.B., Myrzabekov B. E.

CATHODIC REDUCTION OF Se (IV) ON DIFFERENT ELECTRODES IN WATER ENVIRONMENTS

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry

Investigated the cathodic reduction Se (IV) at different electrodes (iron, titanium and graphite) in acidic and neutral solutions. It is shown that the titanium electrode selenium recovered as a red amorphous,in the acidic environment of the iron electrode his recovery proceeds at a voltage of 1.8-2.2 V. Found that the graphite electrode coated with selenium "p"-type, resulting in inhibition of the cathodic process.