

А.П. КУРБАТОВ, *Г.А. СЕЙЛХАНОВА, Е.Ж. УСИПБЕКОВА, А. БЕРЕЗОВСКИЙ

(Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде исследовано электрохимическое поведение таллия в процессах разряда-ионизации. Изучено влияние условий проведения электролиза, в частности, температуры, концентрации ионов таллия, а также скорости перемешивания на особенности катодного и анодного процессов. На основании экспериментальных данных рассчитаны выходы по току, которые с повышением концентрации ионов таллия и температуры увеличиваются.

Ключевые слова: таллий, стеклоуглерод, разряд-ионизация, электродный процесс, концентрация, температура, выход по току.

Түйін сөздер: таллий, шынықөміртек, зарядталу-иондану, электродтық үрдіс, концентрация, температура, ток бойынша шығым.

Keywords: Thallium, glassy electrode, discharge-ionization, electrodic process, concentration, temperature, the current output.

Введение

Одним из приоритетных направлений развития науки, промышленности является развитие редкометальной и редкоземельной отрасли. В связи с этим особую актуальность представляют исследования, способствующие комплексной переработке минерального, техногенного сырья. Однако, как известно, в рудном сырье редкие металлы, в частности, таллий содержится в небольших количествах, и сырьё часто является сложным, комплексным, его извлечение затруднено из-за отсутствия собственной сырьевой базы. Благодаря своим физико-химическим свойствам, таллий, а также его соединения высокой степени чистоты находят широкое применение во многих областях науки и техники [1]. В данной работе представлены результаты исследования электрохимических характеристик процессов разряда-ионизации таллия из различных электролитов, а также экспериментальные данные о влиянии температуры и концентрации ионов таллия на исследуемые реакции.

Эксперимент

В качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Электрохимические измерения проводились на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления. Стандартные растворы таллия (I) готовили из $TlNO_3$, Tl_2SO_4 , CH_3COOTl согласно методикам, описанным в работе [2]. Были сняты циклические поляризационные кривые при различных концентрациях электролитов ($1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и в области температур 25-65 $^{\circ}C$. В качестве фоновых электролитов использованы нитрат, сульфат, ацетат натрия. Для установления влияния скорости перемешивания на исследуемые процессы эксперименты были проведены на вращающем стеклоуглеродном электроде.

Результаты и обсуждения

Для установления оптимальных условий электрорафинирования таллия необходимо проведение исследований о влиянии различных факторов на данный процесс, в частности, концентрации ионов таллия. На рисунках 1-3 представлены циклические поляризационные кривые, соответствующие системам Me – $TlNO_3$, Me – CH_3COOTl (TlAc), Me – Tl_2SO_4 (где Me – стеклоуглерод). Концентрация таллиевых электролитов соответствовала $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Катодный процесс осуществлен от 0,5В до -1,5В, затем разворачивали потенциал в обратном направлении до 0,5В. Поляризационные кривые имеют качественно аналогичный вид независимо

от условий проведения эксперимента. На поляризационных кривых в катодной области наблюдается две волны: при потенциале $-0,75$ - $(-0,80)$ В, соответствующая процессу восстановления таллия ($\text{Tl}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Tl}^0$), а при потенциале $-1,1$ - $(-1,2)$ В на стеклоуглеродном электроде, вероятно, происходит выделение водорода и дальнейшее восстановление металла.

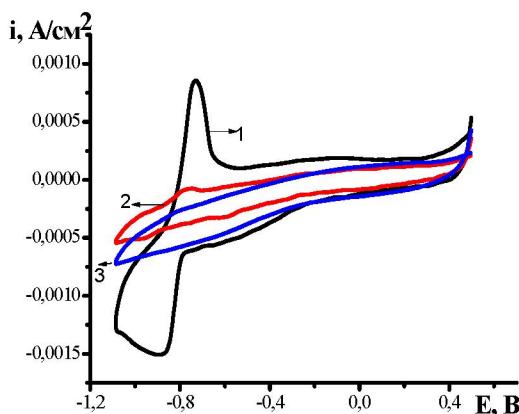


Рисунок 1- Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях Tl_2SO_4 : 1-0.001, 2- 0.0001, 3-0.00001 моль/л,
V=20 мВ/с

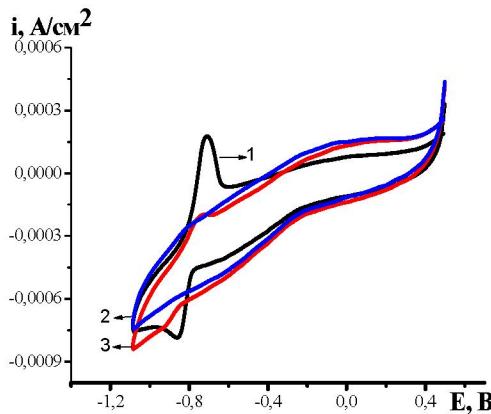


Рисунок 2- Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях TINO_3 : 1-0.001, 2- 0.0001, 3-0.00001 моль/л,
V=20 мВ/с

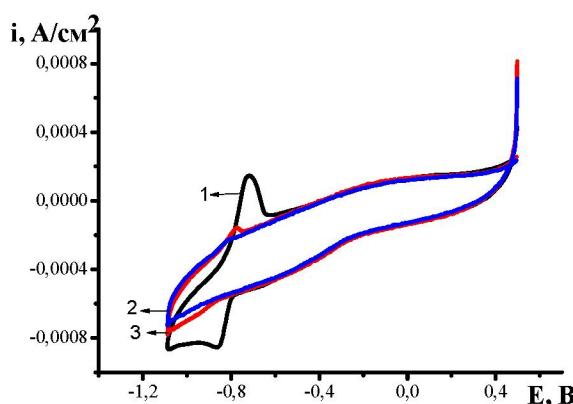


Рисунок 3 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях TlAc : 1-0.001, 2- 0.0001, 3-0.00001 моль/л, V=20 мВ/с

С целью определения величины выхода по току таллия были сняты хроноамперометрические кривые его катодного осаждения при разных потенциалах, концентрациях и кривые анодного растворения таллия при разных скоростях развертки. Рассчитанные значения величин выхода по току на стеклоуглеродном электроде представлены в таблице 1.

Таблица 1- Выход по току в системах $\text{Me} - \text{TINO}_3$, $\text{Me} - \text{CH}_3\text{COOTl}$, $\text{Me} - \text{Tl}_2\text{SO}_4$ (с фоном)

Материал электрода	Скорость поляризации мВ/с	Выход по току в системе $(\text{Me} - \text{CH}_3\text{COOTl})$, %	Выход по току в системе $(\text{Me} - \text{TINO}_3)$, %	Выход по току в системе $(\text{Me} - \text{Tl}_2\text{SO}_4)$, %
стеклоуглерод ($C_{\text{электролита}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	50	50	38	62
	20	55	51	83
	10	64	71	93

Как видно из таблицы, на стеклоуглероде значительно возрастает выход по току, достигая 93% в системе $\text{Me} - \text{Tl}_2\text{SO}_4$ при скорости поляризации 10 мВ/с. С ростом концентрации электролита выход по току увеличивается. Следует отметить, что повышение скорости развертки потенциала

является неблагоприятным фактором. Это, вероятно, обусловлено тем, что при увеличении скорости развертки потенциала поляризации катодные и анодные процессы не успевают пройти в полном объеме. На вольтамперограммах, полученных на стеклоуглеродном электроде, при концентрациях электролита 10^{-4} , 10^{-5} моль/л выходы по току малы. При концентрации электролитов 10^{-3} моль/л наблюдается практически классическая вольтамперограмма с высокими выходами по току. Максимальный выход по току характерен для системы Me – Tl_2SO_4 . Пики анодного окисления, соответствующие потенциальному (-0,4-0,6В), обусловлены растворением таллия – процессами ионизации.

На рисунках 4-6 представлены поляризационные кривые исследуемых систем, полученные с вращающимся электродом. С ростом скорости вращения электрода выход по току и плотности тока несколько снижаются. Известно, что перемешивание электролита в процессе электролиза приводит к обогащению ионами металла слоя электролита, прилежащего к катоду, т.е. к поддержанию их концентрации в этом слое на более высоком уровне [3]. Поэтому перемешивание (при сохранении всех прочих условий электролиза постоянными) оказывает либо отрицательное влияние на качество катодного осадка, или практически не оказывает заметного влияния. Кроме катодной плотности тока, концентрации электролита, температуры, перемешивания существенное влияние имеет введение в электролит специальных добавок. В частности, кислотность среды должна быть минимальная в тех электролитах, в которых возможно совместное выделение на катоде водорода и металла, т.е. при осаждении металла, имеющего более электроотрицательный потенциал, чем водород (например, таллий). С уменьшением концентрации водорода в растворе потенциал разряда водорода становится более электроотрицательным, выход металла по току растет. Однако концентрация протонов хотя и должна быть минимальной, но достаточной чтобы предупредить повышение концентрации OH^- ионов в слое электролита, прилежащего к катоду, в противном случае, возможно образование окисных соединений металлов. Кроме того, по известным литературным данным электрохимическое анодное поведение таллия в щелочной среде осложнено пассивированием анода в результате образования на аноде тёмно-коричневого осадка оксида таллия Tl_2O_3 .

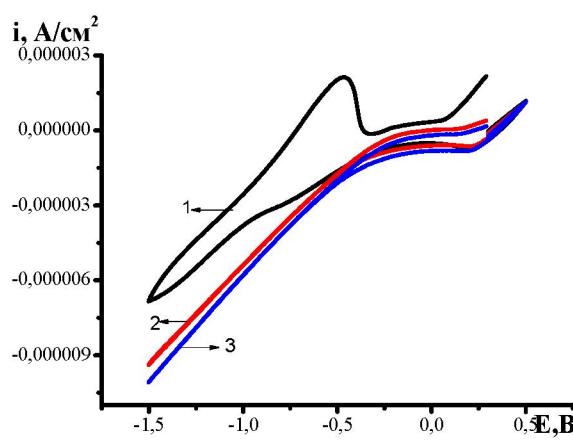


Рисунок 4 - Циклическая поляризационная кривая Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин), $v = 20$ мВ/с, $c = 10^{-4}$ моль/л

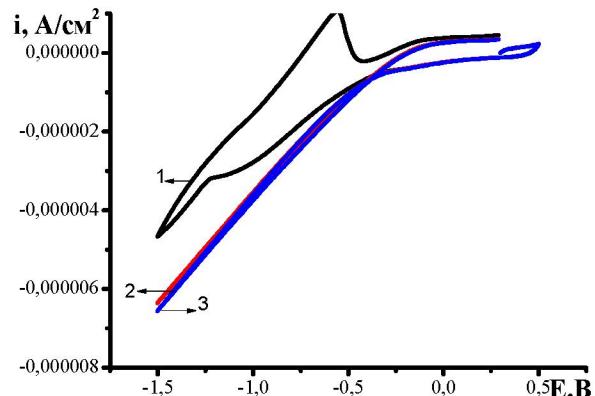


Рисунок 5 - Циклическая поляризационная кривая $TlNO_3$ на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин), $v = 20$ мВ/с, $c = 10^{-4}$ моль/л

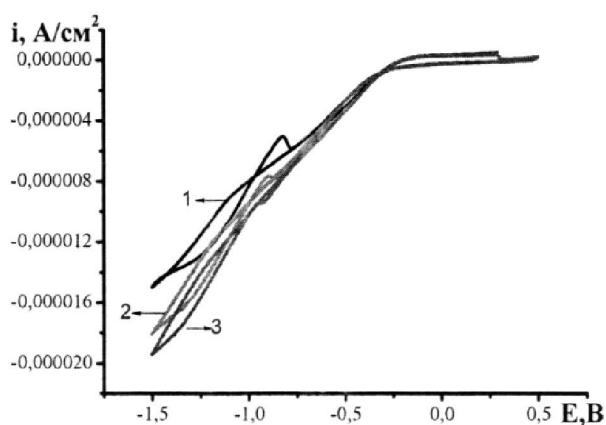


Рисунок 6 - Циклическая поляризационная кривая TlAc на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин), $v=20$ мВ/с, $c=10^{-4}$ моль/л

Исходя из предыдущих исследований, дальнейшие эксперименты были проведены с концентрацией солей таллия 10^{-3} моль/л с использованием фоновых электролитов на стеклоуглеродном электроде. Использование фоновых электролитов (солей натрия) приводит к повышению электропроводности систем, в результате чего сопротивление раствора уменьшается, что способствует фиксированию более корректных значений потенциалов разряда и ионизации. На вольтамперограммах, снятых на стеклоуглеродном электроде нитратных, сульфатных и ацетатных электролитов таллия чётко видны пики анодного окисления таллия (-0,7В). Катодные пики наблюдаются при потенциалах (-0,85,-0,9В). Анализ полученных результатов указывает на то, что при более низких значениях потенциала продолжается восстановление таллия, конкурирующее с разрядом водорода по аналогии с исследованиями, проведенными без фона. Поэтому для более детального изучения электрохимического поведения таллия, вероятно, необходимо использование электродов с более высоким перенапряжением выделения водорода, в частности, свинцового электрода или таллий-модифицированного материала.

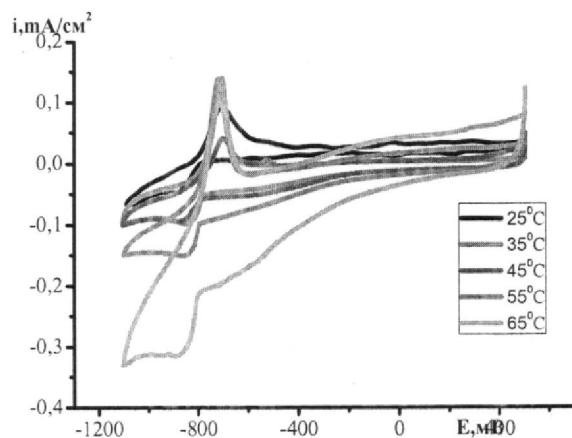


Рисунок 7- Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, $0,001$ М Tl_2SO_4 , $V=20$ мВ/с

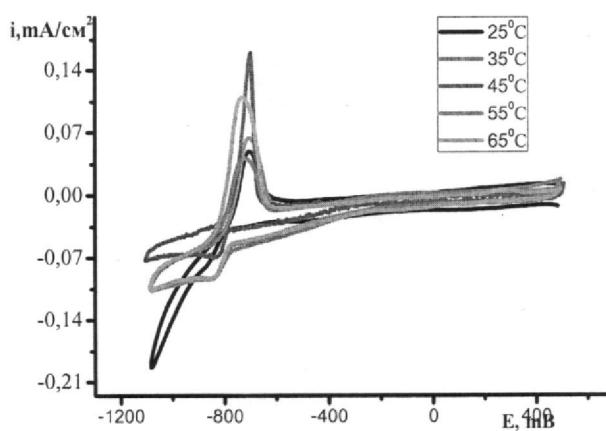


Рисунок 8 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, $0,001$ М TlNO_3 , $V=20$ мВ/с

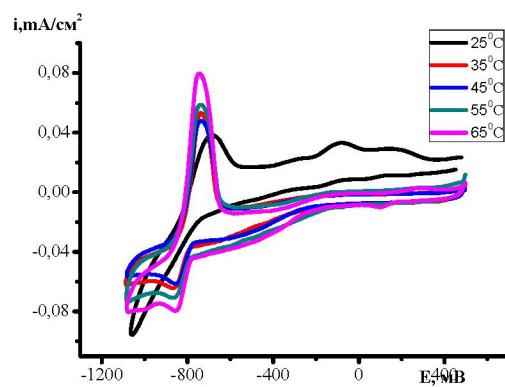
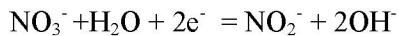


Рисунок 9- Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М TlAc, V=20 мВ/с

На рисунках 7-9 показано влияние температуры на исследуемые процессы разряда-ионизации таллия. На вольтамперограммах, снятых на стеклоуглеродном электроде в сульфатных, ацетатных, нитратных электролитах таллия чётко видны пики анодного окисления таллия (-0,7В). Увеличение температуры ведет к значительному росту токов разряда-ионизации и приводит к ускорению электрохимических процессов. Катодные пики наблюдаются при потенциалах (-0,85,-0,9В). В катодной области, как видно из представленных кривых, наблюдается еще один пик, соответствующий потенциальному -0,2 В, который согласно литературным данным, может соответствовать восстановлению кислорода. Для подтверждения данного факта эксперименты были проведены в атмосфере аргона. В атмосфере аргона в катодной области, как видно из представленных кривых (рисунки 10 -12), при потенциале -0,2 В исчезает катодный пик для сульфата таллия, что доказывает отнесение данного пика к процессу восстановления кислорода. А для нитратного и ацетатного электролитов даже после продувки аргоном указанный пик сохраняется, что, вероятно, обусловлено процессами восстановления нитрат ионов, согласно уравнению:



А в случае ацетатных электролитов данный факт, вероятно, обусловлен наличием каких-либо новых промежуточных соединений, которые либо блокируют электрод, либо образуют на поверхности электрода новые фазы, подлежащие дальнейшему восстановлению.

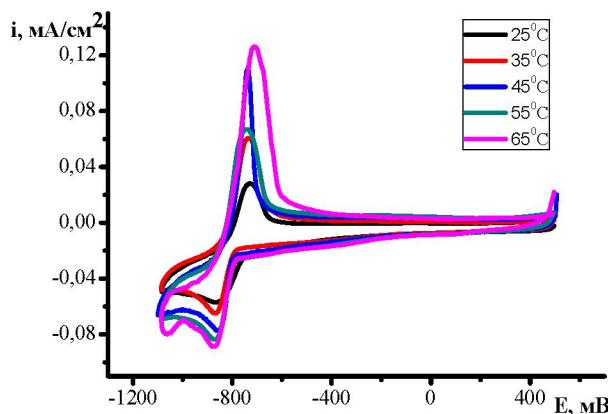


Рисунок 10 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М Tl₂SO₄, V=20 мВ/с с продувкой аргона

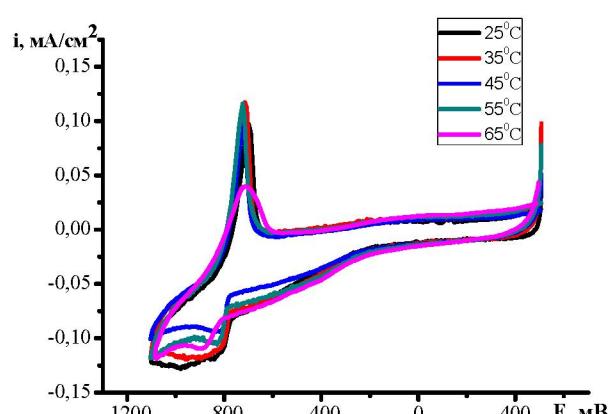


Рисунок 11 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М TlNO₃, V=20 мВ/с с продувкой аргона

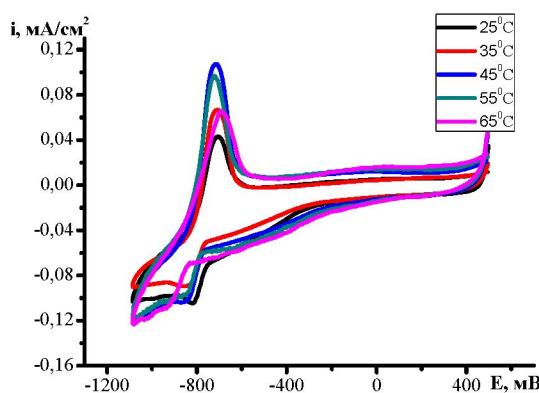


Рисунок 12 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М TlAc, V=20 мВ/с с продувкой аргона

В таблице 2 представлены данные о влиянии температуры на значения выхода по току в различных системах. Установлено, что при проведении исследований в атмосфере аргона с ростом температуры выход по току составляет порядка 95-100%, а без продувки аргоном с ростом температуры выход по току уменьшается, что, вероятно, вызвано ускорением процесса восстановления кислорода.

Таблица 2 – Выход по току в системах Me – TlNO₃, Me – CH₃COOTl, Me – Tl₂SO₄ при разных температурах

t, °C	Скорость поляризации, мВ/с	Выход по току в ацетатных электролитах, %	Выход по току в нитратных электролитах, %	Выход по току в сульфатных электролитах, %	Выход по току в сульфатных электролитах, %, с продувкой аргона
25	20	22	32	60	20
35	20	25	17	40	58
45	20	31	42	10	55
55	20	34	13	21	56
65	20	40	46	11	100

Следует также отметить, что увеличение температуры вызывает сдвиг катодных и анодных пиков в анодную область, что свидетельствует о меньших затратах энергии, т.е. протекание процессов, характеризуется меньшим значением энергии активации и исследуемые процессы облегчаются.

Таким образом, на основе результатов исследования процессов разряда-ионизации таллия установлено влияние концентрации иона металла, температуры, скорости перемешивания на исследуемые реакции. Увеличение концентрации таллиевых электролитов приводит к повышению выхода по току, а рост температуры способствует ускорению электрохимической реакции, вероятно, в результате тепловой активации потенциалопределяющих частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. – С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
- Стась И.Е., Ивонина Т.С. О природе лимитирующей стадии электродного процесса с участием ионов свинца в присутствии поверхностно-активных ионов тетрабутиламмония // Изв. Томского политех. ун-та. – 2006. – Т. 309. – №5. – С. 68-72.

REFERENCES

- 1 Haritonov C.V., Zaremba V.I. Ion-selective electrode for determination of thallium (III) in the form complexonate. [Ionselektivnyi elektrod dlya opredeleniya talliya (III) v forme kompleksonata]. Zhurnal analiticheskoy khimii - Journal of Analytical Chemistry, 2005. 60 (11). P. 1187-1192.
- 2 The new directory of chemist and technologist. [Novyi spravochnik khimika i technologa]. Analiticheskaya khimia - The analytical chemistry. Ch 1, Sankt-Peterburg: ANO.NPO «Mir i semya», 2002. 964 p.
- 3 Stas I.E., Ivonina T.S. On the nature of the limiting step of the electrode process with the participation of lead ions in the presence of surface-active ions tetrabutylammonium [O prirode limiteruiysheyi stadii elektrodnogo prosessa s uchastiem ionov svinsa v prisutstvii poverhnostno-aktivnyh ionov tretbutilammoniya] Tomsk Polytechnic University. 2006. 309(5). - P. 68-72.

Резюме

*A.P. Kurbatov, *G.A. Seilkhanova, E.Zh. Usipbekova, A. Berezovsky*

ТАЛЛИЙДІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИНЕ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЖӘНЕ ТЕМПЕРАТУРАНЫң ӨСЕРІ

Циклді вольтамперометрия әдісі арқылы шынықөміртек электродында таллийдің электрохимиялық қасиеті зарядталу-иондану үрдісінде зерттелген. Катодтық және анодтық үрдістердің ерекшелігіне электролизді жүргізу жағдайларының, соның ішінде температура, таллий иондарының концентрациясының, сонымен қатар арапастыру жылдамдығының әсері зерттелінген. Тәжірибелік мәліметтерге сүйене отырып таллийдің ток бойынша шығымы есептелінді, яғни таллий ионының концентрациясының және температураның жоғарылауымен оның мәні өсстіні анықталынды.

Түйін сөздер: таллий, шынықөміртек, зарядталу-иондану, электродтық үрдіс, концентрация, температура, ток бойынша шығым.

Summary

A.P. Kurbatov, G.A. Seilkhanova, E.Zh. Usipbekova, A. Berezovsky

THE INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THALLIUM

Was studied the electrochemical behavior of thallium in discharge - ionization process by methods of cyclic voltammetry at a glassy carbon electrode. The influence of electrolysis conditions, like temperature, concentration of thallium ions, the stirring rate on the peculiarities of cathodic and anodic processes was studied. The current outputs were calculated on the basis of experimental data, which was increased by increases with the concentration of thallium ions and the temperature.

Keywords: Thallium, glassy electrode, discharge-ionization, electrodic process, concentration, temperature, the current output.