

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ СЕЛЕНА (IV) НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Изучены электродные реакции Se(IV) на медном электроде в цитратных растворах 0,5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ . Установлено влияние ионизации медного электрода в исследуемом растворе на электрохимическое формирование селенидов меди.

Ионы Se(IV) не проявляют заметной электрохимической активности на поверхности стеклоуглеродного электрода из растворов разной природы, что согласуется с литературными данными [1]. Однако электровосстановление ионов Se(IV) становится возможным на медном электроде или из растворов, содержащих ионы меди (II) [2-3]. Ионы меди, восстанавливаясь до элементной меди, модифицируют поверхность стеклоуглеродного электрода.

Вместе с тем остаётся неясной роль ионов меди, которые могут образовываться как в процессе ионизации медного электрода, так и при наличии ионов меди в объёме исследуемого раствора на электровосстановление Se(IV) на медном электроде. Известно, что анионы селена (IV) образуют плохо растворимое соединение с ионами меди. Поэтому концентрацию Se(IV) в исследуемом растворе, содержащем ионы меди (II), следует рассматривать как некую эффективную величину, которая отличается от исходной концентрации.

Для выяснения влияния ионов меди, образующихся в процессе ионизации медного электрода, получены циклические вольтамперные кривые на медном дисковом электроде из цитратного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$  ( $\text{pH} = 4,5$ ), содержащего разные концентрации Se(IV) (рис. 1). В отсутствии ионов Se(IV) (рис. 1а) при поляризации медного электрода в интервале потенциалов от 0 до потенциала начала электровосстановления ионов водорода ( $E = -0,8 \text{ В}$ ) и последующим изменением направления развертки потенциала как на анодных, так и на катодных кривых заметного фарадеевского тока не наблюдается. Сходные явления имеют место при снятии вольтамперных кривых от потенциала ( $E = -0,07 \text{ В}$ ), при котором происходит ионизация медного электрода (рис. 1а, кривая 2).

Введение в исследуемый раствор Se(IV) (рис. 1, кривые б, в, г, д, е) приводит к существенным изменениям на циклических вольтамперных кривых. Обращает на себя внимание появление двух волн на катодных вольтамперных кривых, снятых от 0 до  $-0,9 \text{ В}$  (рис. 1е, кривая 1) с  $E_1 = -0,45 \text{ В}$  и  $E_2 = -0,73 \text{ В}$ . С увеличением концентрации Se(IV) величина предельного тока первой волны растет, а увеличение тока второй волны сопровождается появлением небольшого максимума на предельном токе.

Величина тока, указанных выше волн, линейно зависит от концентрации Se(IV) в исследуемом растворе. Зависимость величины тока на-

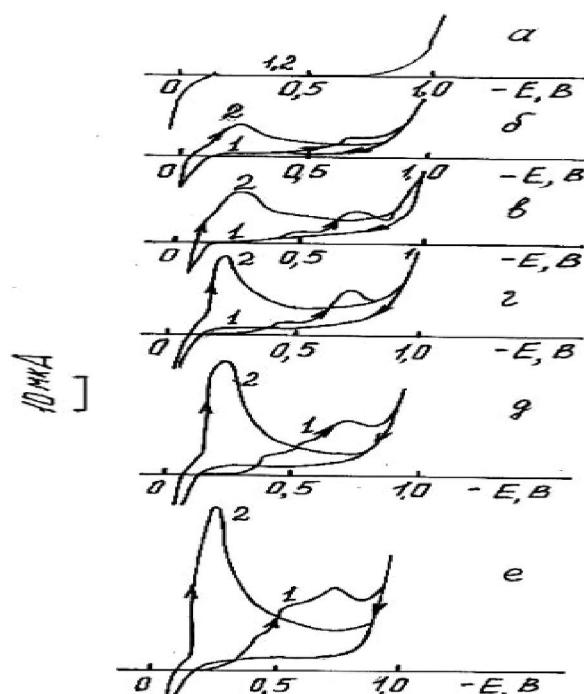


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые Se(IV) на медном электроде на фоне 0,5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$  при разных концентрациях  $C_{\text{Se(IV)}} (\text{M})$ : а-0; б- $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; в- $1,9 \cdot 10^{-3}$ ; г- $2,9 \cdot 10^{-3}$ ; д- $3,8 \cdot 10^{-3}$ ; е- $4,7 \cdot 10^{-3}$

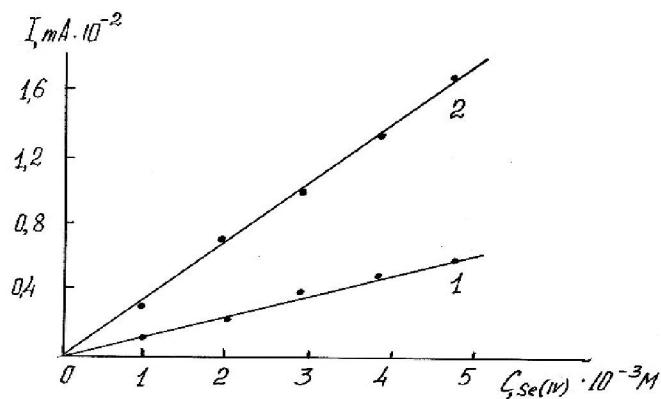


Рис.2. Зависимости величины тока первой ( $E = -0,45 \text{ В}$ ) и второй ( $E = -0,72 \text{ В}$ ) катодных волн  $\text{Se(IV)}$  от концентрации на медном электроде в  $0,5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HZit}$

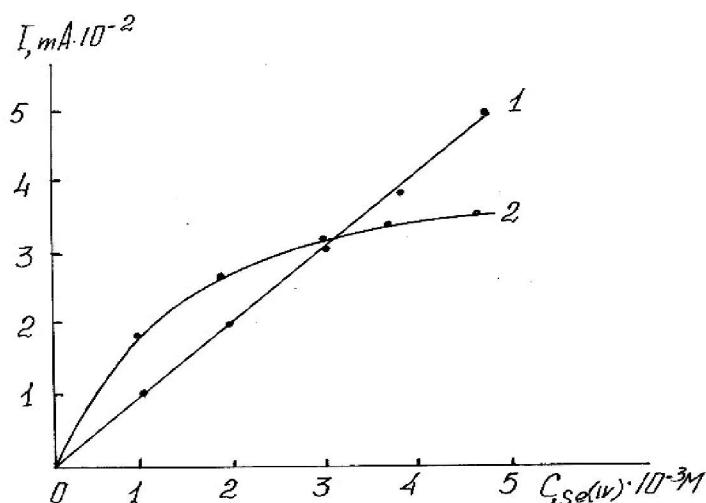


Рис.3. Зависимости величины тока котодной волны электровосстановления  $\text{CuSeO}_3$  ( $E = -0,225 \text{ В}$ ) от концентрации  $\text{Se(IV)}$  в различных электролитах: 1-  $0,5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ ; 2-  $0,5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{HZit} + 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{Cu}^{2+}$

блюдаемых волн от концентрации  $\text{Se(IV)}$  проходит через начало координат (рис.2).

При повторном снятии вольтамперной кривой от начала ионизации медного электрода ( $E = -0,07 \text{ В}$ ), (рис.1, кривая 2) в используемом цитратном электролите на катодной вольтамперной кривой появляется четко выраженный максимум тока. Согласно рис.1 б, в, г, д, е величина тока этого максимума растет с увеличением концентрации  $\text{Se(IV)}$  в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ . Зависимость между величиной тока максимума и концентрацией  $\text{Se(IV)}$  линейна и проходит через начало координат (рис.3, кривая 1).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при повторном снятии вольтамперных

кривых (рис. 1, кривые 2) практически отсутствуют два максимума электровосстановления  $\text{Se(IV)}$ , наблюдаемые на первой кривой. Однако в процессе циклирования при последовательном снятии катодных и анодных вольтамперных кривых без обновления поверхности электрода (рис. 4, кривые 3,4) наблюдается максимум, потенциал которого совпадает с потенциалом второго максимума ( $E = -0,73 \text{ В}$ ), наблюданного на первой кривой. Согласно рис. 4 величина тока максимума при  $E = -0,25 \text{ В}$  изменяется незначительно при увеличении числа циклов (кривые 3,4). Появление максимума тока при  $E = -0,25 \text{ В}$  связано с электровосстановлением трудно растворимого соединения  $\text{CuSeO}_3$  ( $\text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-8}$ ) [4],

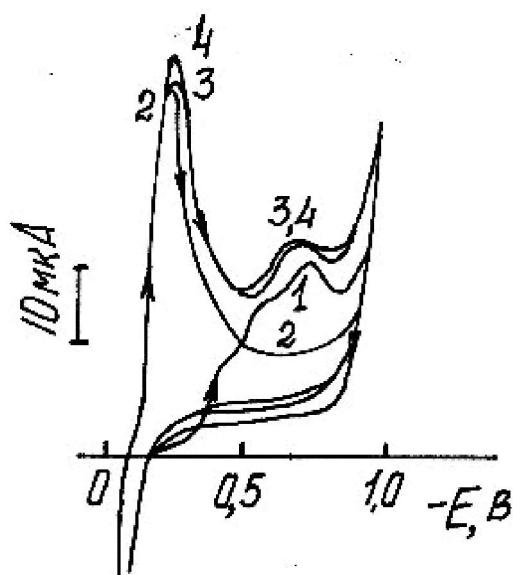
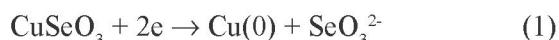


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые Se(IV)  $4,7 \cdot 10^{-3}$  М на медном электроде

которое образуется на поверхности медного электрода при взаимодействии продукта ионизации медного электрода ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и анионов Se(IV). Это соединение обладает электрохимической активностью согласно реакции:



Образовавшееся соединение  $\text{CuSeO}_3$  покрывает поверхность медного электрода. В результате такой блокировки электрода электровосстановление Se(IV) практически не происходит. Следует отметить, что наблюдаемая тенденция имеет место для всех исследуемых концентраций Se(IV) от  $1,0 \cdot 10^{-3}$  до  $4,7 \cdot 10^{-3}$  М (рис. 1 б, в, г, д, е, кривые 2). Появление максимума тока при  $E = -0,72$  В очевидно обусловлено электровосстановлением Se(IV) на элементной меди  $\text{Cu}(0)$ , которая появляется на поверхности электрода в результате последовательного снятия вольтамперных кривых из-за протекания реакции (1).

Интересно установить влияние времени экспозиции медного электрода в растворе  $0,5$  М  $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ , содержащем  $C_{\text{Se(IV)}} = 4,7 \cdot 10^{-3}$  М при  $E = -0,15$  В, значение которого совпадает с значением стационарного потенциала. На рис. 5 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные в условиях снятия аналогичных кривых, представленных на рис. 1, но с предварительной экспозицией медного электрода в исследуемом электролите. Время экспозиции меняли

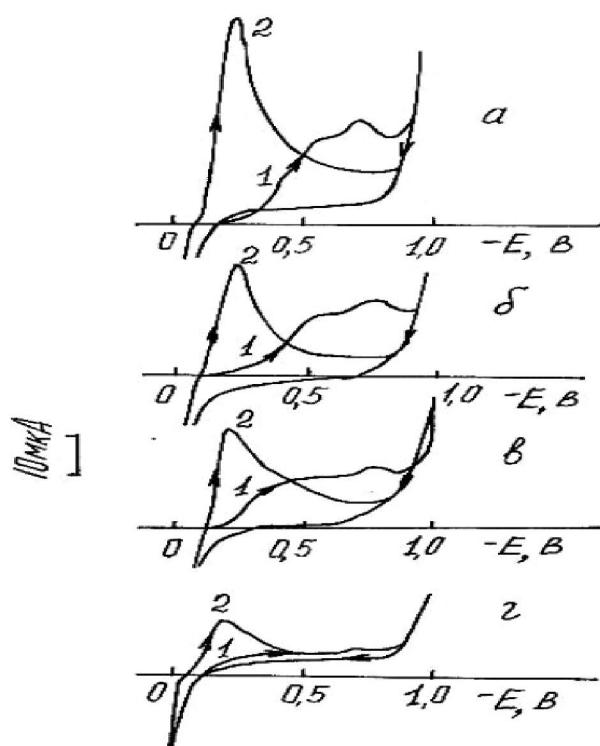


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые Se(IV), снятые после экспозиции электрода на фоне  $0,5$  М  $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ , без наложения тока.  
 $C_{\text{Se(IV)}} = 4,7 \cdot 10^{-3}$  М, время экспозиции (мин.):  
 а-0; б-10; в-20; г-40

от 5 до 40 мин. Согласно рис. 5 при увеличении времени экспозиции медного электрода величина тока электровосстановления Se(IV) заметно уменьшается (первая и вторая волны).

Понижение максимумов тока на кривых 1,2 (рис. 5, а, б, в, г) с увеличением времени экспозиции электрода в исследуемом электролите без наложения потенциала, очевидно, обусловлено появлением пленки селенидов меди на поверхности медного электрода в результате протекания реакции цементации. Появление этой пленки приводит к блокировке медного электрода, вызывая торможение электровосстановления Se(IV) в этих условиях.

В том случае, когда в исследуемом цитратном растворе присутствуют ионы меди (II)  $C_{\text{Cu(II)}} = 4,7 \cdot 10^{-3}$ , величина тока максимума при  $E = -0,25$  В от концентрации Se(IV) становится криволинейной (рис. 3, кривая 2) в отличие от кривой 1. Наблюданное явление можно объяснить тем, что при небольших концентрациях Se(IV) ( $C_{\text{Se(IV)}} < C_{\text{Cu(II)}}$ ) присутствии ионов меди (II) в растворе способствует увеличению степе-

ни заполнения поверхности медного электрода соединением  $\text{CuSeO}_3$ . Однако в условиях, когда  $C_{\text{Se(IV)}} > C_{\text{Cu(II)}}$  величина тока максимума увеличивается незначительно. В этих условиях в объеме раствора происходит связывание ионов Se(IV) в трудно растворимое соединение  $\text{CuSeO}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. Москва: Химия, 1982. 264 с.
2. Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электродные реакции ионов меди (II) и селена (IV) на стеклоуглеродном электроде в сернокислых растворах // Изв. НАН РК. 2007, № 3. С. 48-51.
3. Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электродные реакции Se(IV) на стеклоуглеродном электроде в хлоридных и сульфатных растворах, содержащих ионы Cu(II) // Изв. НАН РК. 2008, № 4. С. 62-67.

4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1979. 480 с.

#### Резюме

Мыс электродында  $0,5\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$  цитратты ерітіндіде Se(IV) электродты реакциялары зерттелді. Зерттелген ерітіндіде мыс электроды ионизациясының мыс селенидтерінің электрохимиялық түзілуіне әсері анықталды.

#### Summary

The electrode reactions of Se (IV) on the copper electrode in  $0,5 \text{ M} (\text{NH}_4)_2\text{HZit}$  citrate solutions are studied. Influence of a copper electrode ionisation on the electrochemical formation of copper selenide in an investigated solution is established.

АО «Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В.Сокольского»,  
г. Алматы

Поступила 18.10.2010 г.