

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ Se(IV) И In(III) НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

Методом снятия циклических вольтамперных кривых на медном дисковом электроде из цитратных растворов, содержащих ионы Se(IV) и In(III), установлено влияние селенидов меди, которые образуются на поверхности медного электрода, на ионизацию индия.

Для определения условий электрохимического формирования диселенида индия меди CuInSe₂ особое место отводится влиянию природы материала электрода, среди которых могут быть как индифферентные электроды из углеродных материалов, так и электроды, проявляющие высокую химическую активность в реакциях с исходными компонентами и продуктами их электрохимических и сопряженных химических взаимодействий.

Ранее нами было установлено, что в цитратных электролитах ионы Se(IV) проявляют электрохимическую активность на ртутном и медном электродах. В процессе электровосстановления Se(IV) на этих электродах образуются селениды меди, ртути, механизм формирования которых имеет во многом сходный характер.

Определенный интерес представляют электрохимические реакции ионов индия (III) на медном и ртутном электродах в цитратных растворах. Если в исследуемых растворах электровосстановление ионов индия протекает, как правило, обратимо, из-за каталитического действия цитрат ионов [1,2], то на медном электроде подобных эффектов не происходит. Наблюдаемые явления согласуются с влиянием ионов меди на ток анодного растворения индия. Степень влияния меди на ток ионизации индия характеризуется параметром $dI_{In^{III}} / dC_{Cu^{2+}} = 0,101$. Чем больше эта величина, тем сильнее влияние меди на процесс ионизации отрицательного металла, т.к. уменьшение тока ионизации галлия в присутствии ионов меди определяется величиной $dI_{Ga^{III}} / dC_{Cu^{2+}} = 0,114$ [3].

Однако, в том случае, когда в исследуемом растворе наряду с ионами индия (III) присутствуют ионы Se(IV), как это видно из рисунка 1б, на анодных вольтамперных кривых появляется мак-

симум тока при $E = -0,4$ В. Величина тока этого максимума увеличивается с ростом концентрации In(III) в исследуемом растворе (рис. 1б, в, г). Согласно рис. 1 волна на катодной кривой при $E = -0,53$ В (рис. 1а, кривая 1), характерная для электровосстановления Se(IV) на медном электроде в присутствии In(III), не наблюдается. Можно предположить, что волна при $E = -0,53$ В обусловлена электровосстановлением селенидов меди на медном электроде из адсорбированного состояния. Подобные волны имеют место на ртутном электроде [4].

Исчезновение волны при $E = -0,53$ В с увеличением концентрации In(III), очевидно, обусловлено конкуренцией ионов меди и индия при образовании соответствующих селенидов. Зависимость тока наблюдаемого максимума при $E = -0,4$ В от концентрации In(III) представлена на рис. 2.

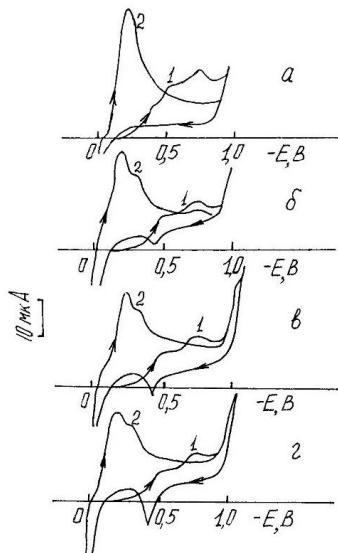


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые Se(IV) на медном электроде на фоне 0,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ + $4,7 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV) при разных концентрациях In(III) (M): а-0; б- $1,87 \cdot 10^{-3}$; в- $2,77 \cdot 10^{-3}$; г- $4,54 \cdot 10^{-3}$

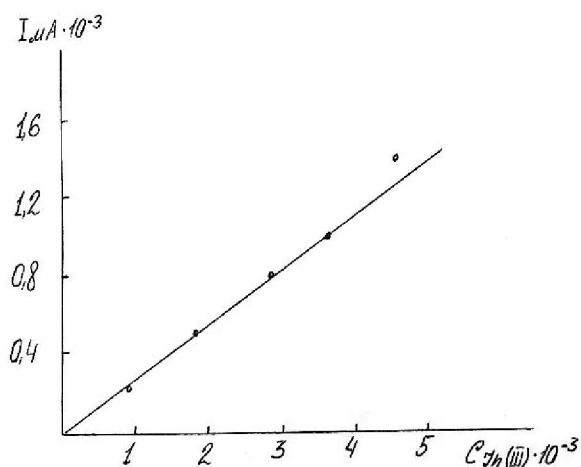


Рис.2. Зависимость тока ионизации In(III)
от концентрации In(III) в растворе
0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ + $4,7 \cdot 10^{-3}$ M на медном электроде

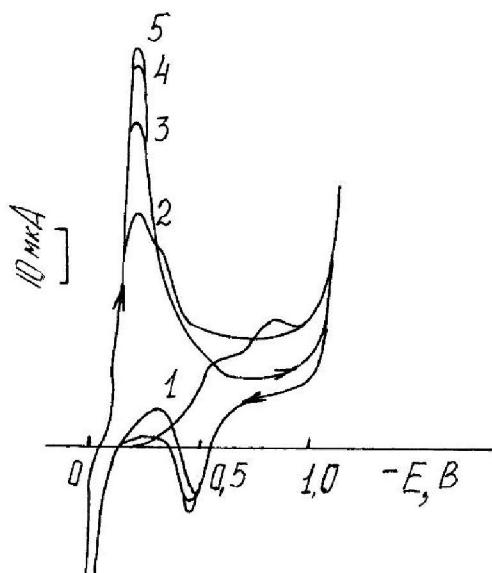


Рис.3. Циклические вольтамперные кривые на медном электроде на фоне 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ + $4,7 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV) + $4,7 \cdot 10^{-3}$ M In(III)

Наличие ионов индия (III) в исследуемом растворе также оказывается на катодном максимуме при $E = -0,2$ В (рис.1, кривая 2), приводящее к дополнительной ступени на этом максимуме. Увеличение числа циклов при последовательном снятии циклических вольтамперных кривых из цитратных растворов на медном электроде (рис.3) существенно не оказывается на величине тока анодного максимума при $E = -0,4$ В, тогда как максимум при $E = -0,2$ В (рис.3, кривые 2-5) заметно увеличивается.

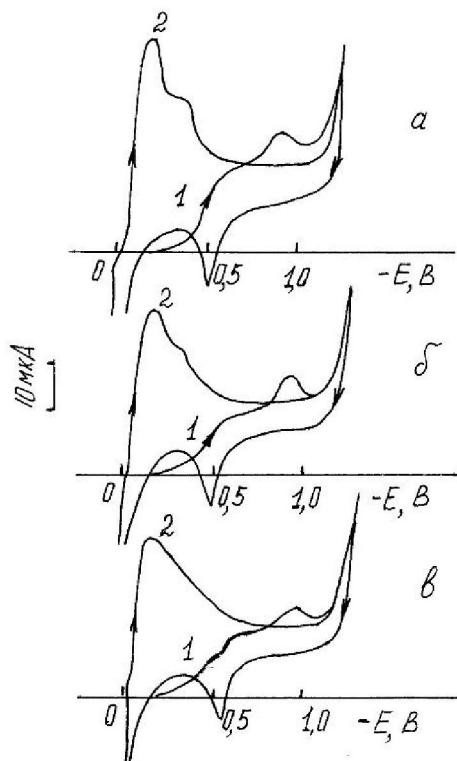


Рис.4. Циклические вольтамперные кривые на медном электроде на фоне 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ + $4,7 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV) + $4,7 \cdot 10^{-3}$ M In(III) при различном времени выдерживания без наложения тока.

Время выдерживания (мин): а - 0; б - 20; в - 40

Иная тенденция имеет место при увеличении времени выдерживания медного электрода в бестоковом режиме при разомкнутой цепи в растворе 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HZit}$ + $4,5 \cdot 10^{-3}$ M Se(IV) + $4,5 \cdot 10^{-3}$ M In(III) с последующим снятием вольтамперных кривых (рис.4). Согласно рис.4 с увеличением времени выдерживания медного электрода величина тока на катодных и анодных вольтамперных кривых несколько уменьшается.

При этом следует отметить, что в наблюдаемых условиях наблюдается появление новой волны при $E = -0,53$ В (рис.4, кривая 1), которая наблюдается на катодных кривых в отсутствии в растворе ионов In(III). Следовательно, по величине тока этой волны можно судить о наличии ионов меди на поверхности электрода, несвязанных в соединение диселенид меди индия.

Таким образом, из полученных данных следует, что ионы индия (III) в исследуемом цитратном электролите на медном электроде не обладают заметной электрохимической активнос-

тью при протекании катодных и анодных реакций. Однако в отсутствии Se(IV), когда в результате катодной реакции электровосстановления селена медный электрод покрывается селенидом меди, на анодных кривых появляется максимум тока, линейно связанный с концентрацией In(III) в исследуемом растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Турьян Я.И. Химические реакции в полярографии. М.: Химия. 1980. 336 с.
2. Стрижков Н.К., Турьян Я.И., Кардимова К.М., Малука Л.М. Исследование механизма возникновения катализических токов цитратных комплексов индия в кислых растворах. // Ж. общ. химии. 1978. Т. 48, № 3. С. 481-486.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. 1982. 264 с.

4. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука. 1989. 172 с.

Резюме

Құрамында Se(IV) және In(III) иондары бар цитратты ерітінділердегі дисклі мыс электродта циклді вольтамперлік кисықтарды түсіру әдісімен мыс электродының бетінде түзілетін мыс селенидінің индийдің иондауына әсері анықталды.

Summary

Method of cyclic voltammetry on a copper disk electrode from the citrate solutions containing Se (IV) and In (III) ions has been used. The influence of copper selenides on indium ionization was established.

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

Поступила 13.10.2010 г.