

662

Б15

134346

Я. БАЕШОВ

М. Ж. ЖУРИНОВ

С. И. ЖДАНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ  
СЕЛЕНА  
ТЕЛЛУРА  
И ПОЛОНИЯ

662

Б15

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
ЦЕНТРАЛЬНО-КАЗАХСТАНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И УГЛЕХИМИИ  
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

А. БАЕШОВ, М. Ж. ЖУРИНОВ,  
С. И. ЖДАНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ  
СЕЛЕНА,  
ТЕЛЛУРА  
И ПОЛОНИЯ



АЛМА-АТА  
«Наука» Казахской ССР

1989

154346

УДК 541.138:546.23:546.24:546.794

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

Обобщены и критически рассмотрены литературные данные по всем вопросам электрохимии селена, теллура и полония и их неорганических соединений: физико-химические свойства, стандартные потенциалы, полярографическое поведение, механизм и кинетика реакций электрохимического восстановления и окисления различных валентных форм и их соединений на различных электродах. Описаны примеры практического применения электрохимических методов выделения, осаждения и рафинирования селена, теллура и полония, получения их сплавов, а также электрохимические методы их определения.

Книга рассчитана на научных работников в области прикладной и теоретической электрохимии и гидрометаллургии, а также может быть полезна студентам старших курсов, аспирантам, специализирующимся в области электрохимии.

Библиогр. 373 назв. Ил. 53. Табл. 18.

Ответственный редактор  
доктор химических наук  
Х. К. ОСПАНОВ

154346

Центральная  
научная библиотека  
Министерства  
Науки и техники  
АИ ССР

Б 170800000—089 37.89  
407(05)—89  
ISBN 5-628-00174-0

©Издательство  
«Наука»  
Казахской ССР,  
1989

## ПРЕДИСЛОВИЕ

На современном уровне развития науки и техники становится все более актуальным производство чистых элементов и их соединений со специально заданными (полупроводниковыми, оптическими, радиоактивными и др.) свойствами. К таким материалам относятся селен, теллур, полоний и их соединения, которые обладают рядом специфических свойств и применяются в различных отраслях народного хозяйства. За последние годы область использования этих элементов и их соединений значительно расширилась: космическая техника, автоматика, электроника и т. д. В связи с этим возникла необходимость изучения их химических и физико-химических свойств и разработка технологии получения в чистом и сверхчистом виде, так как по мере повышения степени чистоты выявляются их новые свойства, расширяющие масштабы и специфику их применения.

Селен, теллур и полоний входят в главную подгруппу VI группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Селен и теллур занимают промежуточное положение между металлами и неметаллами и относятся к числу редких элементов. Для элементарного теллура металлическая модификация наиболее характерна. У полония металлический характер по сравнению с теллуром выражен более ярко, и он практически является металлом. Таким образом, в ряду Se—Te—Po усиливаются металлические свойства элементов.

Селен, теллур, как и сера, имеют исторически сложившееся название — халькогены, а соединения халькогенов с электроположительными элементами называются халькогенидами. Этот термин широко используется в металлургии, геохимии и утвержден международной организацией по чистой и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC).

При комплексной переработке селен-, теллур- и полонийсодержащих продуктов и промпродуктов, а также при получении их соединений широко применяются электрохимические методы. Поэтому электрохимия этих элементов и их соединений привлекает все большее внимание исследователей, так как имеет теоретическое и прикладное значение.

Традиционным химическим методам получения селена, теллура и полония и их некоторых соединений посвящен ряд монографий. В данной работе обобщен обширный литературный и полученный нами экспериментальный материал по электрохимии этих элементов и их соединений. Приведены физико-химические и электрохимические свойства селена, теллура и полония, подробно рассмотрены механизм и кинетика реакций электрохимического восстановления и окисления различных валентных форм указанных элементов. Описаны примеры практического использования электрохимических методов выделения, осаждения и рафинирования селена, теллура и полония, получение их сплавов, а также электроаналитические методы их определения (потенциометрия, полярография, амперо- и кулонометрия).

## Глава 1

### СЕЛЕН

#### 1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕЛЕНЕ И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

##### 1.1.1. Исторические сведения о селене и источниках его получения

Селен относится к рассеянным элементам, был открыт в 1817 г. Йенсом Берцелиусом, который, изучая состав шламов свинцовых камер сернокислотного завода, обратил внимание на красный налет, оседавший на стенках печей для обжига медного колчедана. Исследовав этот налет, Берцелиус открыл новый элемент, который по своим свойствам оказался очень похожим на теллур, и назвал его селеном, что в переводе с греческого означает Луна.

Содержание селена в земной коре очень мало, кларк его равен  $1.4 \cdot 10^{-5}$  [1]. Месторождения, содержащие собственные минералы селена, почти не встречаются. Основным источником его получения служат сульфидные, полиметаллические и колчеданные месторождения. Содержание селена в них обычно колеблется в пределах второго и третьего десятичных знаков.

Чистые селеновые минералы очень редки, наиболее известны следующие: берцелианит  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , тиemanит  $\text{HgSe}$ , науманит  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

В настоящее время селен в основном извлекается из полупродуктов переработки сульфидных концентратов при производстве рафинированной меди, никеля, цинка, свинца, серной кислоты и целлюлозы. Длительное время из медеэлектролитных шламов извлекали только золото и серебро, а селен и теллур рассматривали как вредные примеси, мешающие получению качественных слитков металла Доре (золото-серебряного сплава). И только начиная с десятых годов текущего столетия было начато извлечение селена и теллура из шламов наряду с золотом и серебром. Все современные методы переработки медеэлектролитных шламов предусматривают такой процесс, как предварительное отделение меди, селена и теллура.

Содержание селена в медеэлектролитных шламах разных заводов существенно отличается. Среднее содержание селена в анод-

ных шламах некоторых зарубежных и отечественных заводов [2] представлено ниже:

Завод (страна)	Селен, %
Монреаль-Ист (Канада)	20,54
Норнда (Канада)	28,42
Порт Кембл (Австралия)	2,96
Оуто Кумпу (Финляндия)	4,33
Родезия (Африка)	12,64
Балхашский горно-металлургический комбинат (СССР)	2,4
Пышминский медеэлектролитный завод (СССР)	4,16
Кыштымский медеэлектролитный завод (СССР)	4,99

Видно, что относительно большое количество селена содержится в медеэлектролитных шламах, причем содержание элементарного селена достигает 16 % [3], а остальная часть представлена в виде селенидов меди, серебра и свинца.

Физико-химические свойства селена изучены подробно [4—12]. Мы приводим лишь некоторые основные данные о физико-химических свойствах селена и некоторых его соединений.

### 1.1.2. Физико-химические свойства селена и его соединений

#### Физические свойства селена

Селен — элемент шестой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Порядковый номер — 34, атомная масса равна 78,96. Молекула селена состоит из восьми атомов и может быть записана в виде  $\text{Se}_8$ . Селен — вещество темно-серого цвета с коричневым оттенком, существует в нескольких аллотропических модификациях (рис. 1.1), в кристаллическом и некристаллическом виде [10]. В работе [13] упоминается о существовании еще двух кубических модификаций:  $\alpha$  и  $\beta$ . Типичны гексагональная и аморфная модификации селена. Кристаллическая модификация состоит из колец  $\text{Se}_8$ .

Гексагональный селен — термодинамически устойчивая форма, образуется при нагревании любой другой модификации селена при температуре 180—220°C. Селен гексагональной модификации также образуется при охлаждении насыщенных растворов сelenо-сульфата натрия. Чистый гексагональный селен представляет собой полупроводник  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $10^{11}$ — $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Стекловидный селен можно получить быстрым охлаждением расплавленного селена. Такой селен обладает стеклянным блеском. Он диэлектрик и имеет электропроводность  $10^{-12}$ — $10^{-16} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Аморфный селен получается восстановлением селенистой кислоты различными восстановителями (сернистым газом, гидразином и др.) и является изолятором с удельным сопротивлением порядка  $10^{14}$ — $10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

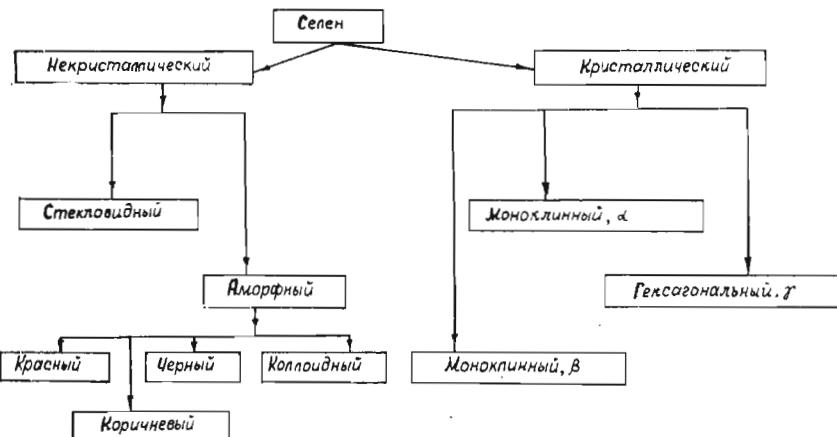


Рис. 1.1. Аллотропные формы селена

В работе [14] на основании анализа результатов термодинамического, термо- и рентгенографического исследований обсуждаются превращения различных видов селена. Так, приведены термограммы четырех модификаций (гексагональная, моноклинная, стеклообразная и красная) и теплоты их превращения. Гексагональный селен не претерпевает превращений, кроме плавления (220°C). Моноклинный селен ( $\alpha$ + $\beta$ ) превращается необратимо при температуре 123°C с выделением тепла в гексагональную модификацию. Как красный аморфный, так и стекловидный селен превращается необратимо экзотермически при 50°C.

Это превращение указанных модификаций, по-видимому, вызвано переходом их ввязкотекучее состояние. Переход красного аморфного селена в гексагональный при температуре 80°C сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Стекловидный селен при 107°C также экзотермически переходит в гексагональный.

Селен — полупроводниковый материал, способный изменять

свои электрические свойства при облучении. При воздействии ионизирующего облучения изменяется и модификация селена: аморфный селен переходит в гексагональный [15]. Электрическое сопротивление селена в зависимости от модификации меняется от  $10^2$  до  $10^{12}$  Ом·см. Неметаллические примеси в нем увеличивают его электропроводность. С ростом напряженности поля и частоты электропроводность также возрастает. Селен обладает термоэлектрическими свойствами. Для чистого селена величина термо-ЭДС по отношению к меди равна 1,0 мВ/град, к свинцу — 0,805, а к платине — 1,134.

Известны изотопы селена с массовыми числами от 70 до 87, многие из них радиоактивны. Период полураспада радиоактивных изотопов селена в зависимости от массового числа колеблется от 17,5 с до  $6,5 \cdot 10^4$  лет.

### *Химические свойства селена*

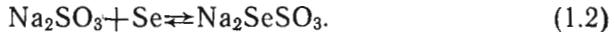
Селен по своим химическим свойствам занимает промежуточное положение между серой и теллуром, проявляет следующие степени окисления: 0( $\text{Se}_8$ ), -1( $\text{Na}_2\text{Se}_2$ ), -2( $\text{H}_2\text{Se}$ ), +1( $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ), +2( $\text{SeCl}_2$ ), +4( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ), +6( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ). В химических соединениях селен в основном проявляет валентность, равную -2, +4, +6. Разбавленная соляная и серная кислоты при низких температурах на него не действуют.

Селен с водой при нормальных условиях не взаимодействует, а при нагревании начинает медленно окисляться с образованием  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  по уравнению

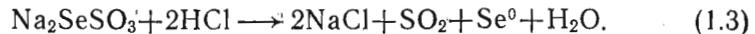


Наибольшую активность в указанной реакции проявляет свежеосажденный аморфный селен.

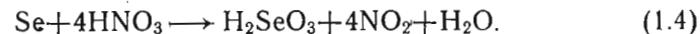
Элементарный селен взаимодействует с сульфитом натрия:



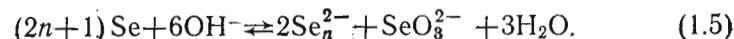
При повышении температуры равновесие реакции сдвигается в сторону образования селеносульфата, а при понижении — в сторону образования элементарного селена. Селеносульфат устойчив лишь в сильнощелочной среде или в избытке сульфита натрия, при действии кислоты происходит его разложение:



Селен взаимодействует с азотной кислотой с образованием селенистых кислот:



Исследованиям взаимодействия селена с щелочными растворами или вопросам, имеющим отношение к этому явлению, посвящено большое число работ [7, 16, 17]. Считают, что селен, как и сера, в щелочных растворах претерпевает реакцию диспропорционирования с образованием селенид- и селенит-ионов по схеме

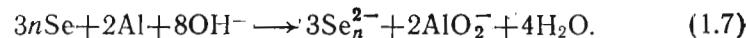


По данным [7], константа равновесия равна

$$K = \frac{[\text{Se}_n^{2-}]^2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^6} = 10^{-5,8}.$$

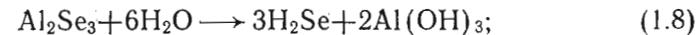
Атомы селена, как и серы, способны к образованию цепей или колец. По этой причине у этих элементов возможно существование полихалькогенид-ионов типа  $X_n^{2-}$ .

Полиселенид-ион также образуется при взаимодействии селена с восстановителями, например амальгамой натрия [18, 19] и порошкообразным алюминием [20]:



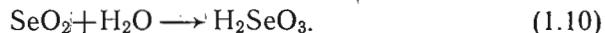
Селен непосредственно взаимодействует с водородом, кислородом, галогенами и серой, а также с большим количеством металлов. Взаимодействие его с водородом происходит легко с образованием селеноводорода  $\text{H}_2\text{Se}$ . Последний представляет собой бесцветный газ, разлагается легче, чем сероводород, и при попадании пыли в присутствии влаги, а также при взаимодействии с кислородом воздуха выделяет элементарный селен. При высокой температуре сгорает с образованием белого тумана — диоксида селена. Селеноводород относится к сильно ядовитым веществам.

Селеноводород можно получить гидролизом селенидов ряда металлов и при действии на них разбавленных серной или соляной кислот, например:



Селеноводород хорошо растворяется в воде: 3,77 объема при  $4^\circ\text{C}$ , 2,7 объема при  $22,5^\circ\text{C}$ . В водном растворе он является слабой кислотой, но более сильной, чем уксусная кислота.

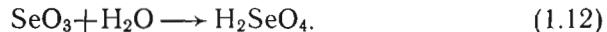
Наиболее устойчивое соединение селена с кислородом — диоксид  $\text{SeO}_2$ . Известны также другие кислородные соединения состава  $\text{SeO}$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Se}_3\text{O}_4$ . Диоксид селена получается при сжигании селена на воздухе или в кислороде. Оксид селена (IV) — белый кристаллический порошок, возгоняется при температурах 340—350°C под давлением, ядовитый, имеет запах гнилой редьки. Диоксид селена хорошо растворяется в воде с образованием селенистых кислот:



При хранении селенистых кислоты над концентрированной серной кислотой или фосфорным ангидридом она обезвоживается с образованием диоксида селена:



Триоксид селена — белое кристаллическое, очень гигроскопическое вещество, в воде растворяется с выделением тепла, образуя селеновую кислоту:



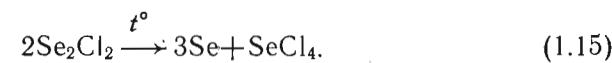
Селенистая кислота окисляется до селеновой при взаимодействии с сильными окислителями, такими, как хлорноватая кислота, пероксид водорода:



Селеновая кислота — сильная кислота, не уступающая серной кислоте, имеет константу диссоциации  $K = 1,2 \cdot 10^{-2}$ . Безводная селеновая кислота окисляет золото, полоний, палладий и серебро. Как и серная кислота, она обугливает органические вещества, отнимая у них воду.

Соли четырехвалентного селена — селениты — получают при взаимодействии диоксида селена или селенистых кислот с щелочами, оксидами и карбонатами. Селенаты могут быть получены нейтрализацией селеновой кислоты оксидами, основаниями, карбонатами. По свойствам аналогичны соответствующим сульфатам.

Селен при непосредственном взаимодействии с галогенами образует соответствующие галогениды. Последние сравнительно легколетучи, поэтому при нагревании разлагаются частично или полностью:



Известны следующие галогениды селена:  $\text{SeF}_4$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeCl}_2$ ,  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{Se}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SeBr}_2$ ,  $\text{SeBr}_4$ ,  $\text{SeI}_2$ ,  $\text{SeI}_4$ , а также оксигалогениды:  $\text{SeOCl}_2$ ,  $\text{SeOF}_2$ ,  $\text{SeOBr}_2$ .

Селен образует также ряд комплексных соединений, данные о которых систематизированы в работах [8, 11].

Селен непосредственно реагирует со многими металлами, образуя селениды металлов, которые также могут быть получены действием селеноводорода на металлы, оксиды, водные растворы солей. Способы получения, физические и химические свойства селенидов подробно описаны в работах [10, 12].

При изучении свойств селенидов установлено, что многие из них являются полупроводниками, т. е. соединениями, электрическое сопротивление которых занимает промежуточное положение между диэлектриками и проводниками.

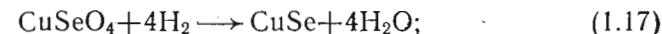
Селениды металлов получают различными способами:

- 1) прямым сплавлением селена и металла;
- 2) поглощением селена из паров, этот способ основан на возможности взаимодействия паров селена с твердым металлом;
- 3) взаимодействием селеноводорода с растворами гидроксидов щелочных и тяжелых металлов:



где  $n$  — валентность металла;

- 4) восстановлением кислородсодержащих соединений селена:



5) электролизом раствора сернокислого натрия с селеновым катодом и анодом из данного металла.

В воде растворимы только селениды щелочных и щелочноземельных металлов.

Селен образует большое количество соединений с элементами Периодической таблицы Д. И. Менделеева (табл. 1.1).

Селениды щелочных металлов обладают рядом свойств, определяющих широкий круг их использования в технологии. Они хорошо растворимы в воде, а при окислении разлагаются с выделением элементарного селена. Существует пять соединений натрия и калия с селеном, а с литием известно лишь одно соединение.

Таблица 1.1. Селениды некоторых элементов в Периодической

Пе- риод	Группа				
	I	II	III	IV	V
1	H <sub>2</sub> Se				
2	Li <sub>2</sub> Se	BeSe		CS <sub>2</sub>	
3	Na <sub>2</sub> Se, Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	MgSe	Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Se	SiSe <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> Se P <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> P <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>
4	K <sub>2</sub> Se, K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	CaSe	Sc <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	TiSe <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , TiSe, Ti <sub>2</sub> Se, Ti <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	VSe, V <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , VSe <sub>2</sub>
	CuSe, CuSe <sub>2</sub> , Cu <sub>1-x</sub> Se, Cu <sub>2</sub> Se, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> , Cu <sub>2-x</sub> Se	ZnSe	GaSe Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	GeSe GeSe <sub>2</sub>	As <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>
5	Rb <sub>2</sub> Se	SrSe		ZrSe <sub>2</sub> , ZrSe <sub>3</sub> , Zr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , ZrSe <sub>4</sub> , Zr <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> , Zr <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>	NbSe Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Nb <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> NbSe <sub>3</sub>
	Ag <sub>2</sub> Se Ag <sub>16</sub> Se <sub>7</sub>	CdSe	InSe In <sub>2</sub> Se In <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>	SnSe SnSe <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	St <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>
6	Cs <sub>2</sub> Se	BaSe	La <sub>2</sub> Se	HfSe <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , HlSe, H <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	TaSe TaS <sub>2</sub>
		HgSe	TeSe Te <sub>2</sub> Se Te <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	PbSe	BiSe Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>

Относительно структуры селенид-ионов нет единого мнения. Ряд авторов считает, что они представляют собой комплексы, в которых вокруг центрального аниона Se<sup>2-</sup> координированы нейтральные атомы селена. Характерная красно-коричневая окраска полиселенидов обусловлена наличием аддендного элементарного селена.

### 1.1.3. Технология получения селена из медеэлектролитных шламов

Селен можно получить физическими (отделение от примесей, основанное на изменении агрегатного состояния селена, т. е. превращение его в жидкое или газообразное состояние), химическими (перевод селена в такие химические соединения, которые относи-

системе элементов Д. И. Менделеева

Группа					
VI	VII	VIII			
		CrSe, Cr <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> , Cr <sub>7</sub> Se <sub>8</sub> ,	MnSe MnSe <sub>2</sub>	FeSe, FeSe <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> Se <sub>3</sub> , Fe <sub>8</sub> Se <sub>4</sub>	
				CoSe, CoSe <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> Se, Co <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> , Co <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	
				NiSe, NiSe <sub>2</sub> , Ni <sub>2</sub> Se, Ni <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , Ni <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	
		MoSe <sub>3</sub> MoSe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> MoSe <sub>3</sub>	RuSe <sub>3</sub>	RhSe, Rh <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> , Rh <sub>9</sub> Se <sub>8</sub> , RhSe <sub>2</sub>	
				PdSe, Pd <sub>4</sub> Se, Pd <sub>1,1</sub> Se, PdSe <sub>2</sub> , Pd <sub>4</sub> Se	
		WSe <sub>3</sub> WSe <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> Se <sub>7</sub> ReSe <sub>3</sub>	OsSe <sub>3</sub>	Ir <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , IrSe <sub>2</sub> , IrSe <sub>3</sub>
				PtSe PtSe <sub>2</sub>	

тельно легко отделяются от примесей) или комбинированными методами.

Способы извлечения селена из селенсодержащих материалов определяются химическим и фазовым составом, формой нахождения в них селена. Основным промпродуктом для извлечения селена являются анодные шламы, образующиеся при рафинировании цветных металлов. Фазовый состав медеэлектролитного шлама практически одинаков (качественно) и различается лишь соотношением фаз. Основная часть селена в шламе находится в виде Cu<sub>2</sub>Se, PbSe, Ag<sub>2</sub>Se, CuAgSe (табл. 1.2).

Применяемые в настоящее время технологические схемы последующего выделения селена из шламов основаны на физико-химических свойствах его диоксида: сравнительно высокой упругости пара этого соединения, а также способности его растворять-

ся в воде в виде кислот и солей [21]. Перевод селена в растворимое состояние реализуется через окислительный обжиг [3], сульфатизацию [22, 23], окислительное спекание шламов с содой [2, 24]. Окислительное спекание и обжиг можно проводить в шахтных печах непрерывного действия [25, 26]. Предложены также автоклавные окислительные щелочные способы переработки шламов [7, 27, 28].

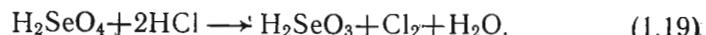
Таблица 1.2. Средний фазовый состав медеэлектролитных шламов [3] по распределению селена, %

Шлам	Se <sup>0</sup>	Cu <sub>2</sub> Se	CuAgSe	PbSe	Ag <sub>2</sub> Se	Невязка
Кыштымский	10,6	Не обн.	19,2	2,0	64,8	-3,4
Алмалыкский	7,8	—	26,7	4,0	64,2	+1,7
Пышминский	2,5	28,6	Не обн.	Не обн.	79,8	+11,0
Балхашский	16,3	13,7	13,7	16,7	48,2	-5,5

Все эти методы предусматривают перевод селена в раствор в форме Se(IV) и Se(VI) и восстановление его тем или иным способом. Восстановление в щелочной или содовой среде при нормальном давлении возможно лишь для селена (IV) с использованием алюминиевого порошка [20], сульфид-иона и других восстановителей. Для восстановления селена (VI) в щелочной среде необходима температура выше 200°C в автоклаве [29]. Поэтому технологические растворы обычно подкисляют соляной кислотой и восстанавливают селен (IV) сернистым газом [6, 21]:

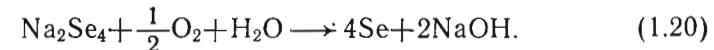


Однако селен (VI) сернистым газом непосредственно не восстанавливается. Поэтому при наличии в растворе селена (VI) доводят концентрацию соляной кислоты до 15—20 %, а температуру почти до кипения. При этом происходит восстановление Se(VI) до Se(IV):



Лишь после этого селен (IV) восстанавливают сернистым газом с получением товарного продукта. Именно трудности, встречающиеся при восстановлении селена (VI), привели к отказу на практике от способа спекания шламов с содой и явились препятствием для реализации ряда окислительных и гидрометаллургических методов.

В последние годы извлечение селена из шламов осуществляется по обжигово-селенидной технологии [3, 21]. При этом предварительно высушенный и гранулированный шлам подвергают обжигу, селен отгоняется в виде диоксида и улавливается содовым раствором. Улавливающие растворы, содержащие в основном селен (IV), подвергаются обработке (цементации) алюминиевым порошком в щелочной среде, при этом восстановление селена (IV) протекает до полиселенид-иона. Раствор при этом окрашивается в темно-красный цвет. Товарный элементарный селен из полиселенидного раствора выделяется аэрацией:



Известны также и другие способы восстановления четырех- и шестивалентного селена из водных растворов: селена (VI) — восстановление в автоклаве, а селена (IV) — электрохимически на катоде.

Все пирометаллургические методы извлечения селена из шлама имеют ряд принципиальных недостатков, так как они предусматривают предварительную сушку и грануляцию шламов, а также чередование гидро- и пирометаллургических процессов, требующих сложного аппаратурного оформления. Кроме того, при осуществлении пирометаллургических способов трудно создать герметичность, поэтому часть диоксида селена улетучивается, вследствие чего селен теряется и ухудшаются условия труда.

Перспективными способами извлечения селена из медеэлектролитного шлама в будущем могут стать гидрохимические методы. В настоящее время усиленно развиваются электрохимические методы переработки шламов [30—34], которые могут осуществляться как в анодном пространстве, так и в катодном.

#### 1.1.4. Области применения селена

Применение селена и его соединений в современной промышленности в основном обусловлено их полупроводниковыми свойствами, поэтому для нужд электронной техники расходуется более чем половина производимого селена. Отметим, что после открытия этот элемент около ста лет не находил применения в промышленности.

Серый кристаллический селен плохо проводит электрический ток в темноте, а при освещении его электропроводность возраста-

ет на три порядка. Подобный эффект не появляется у многих других металлов вследствие их более высокой электропроводности. Это свойство селена широко используется при изготовлении фотоэлектрических приборов, применяемых в звуковом кино, фототелеграфе и телевидении, оптических и сигнализаторах открывания или закрывания дверей, для автоматического включения и выключения освещения улиц и т. д.

Чувствительность селенового элемента с так называемым запирающим слоем очень высока, в желтой и красной областях спектра она весьма близка к чувствительности человеческого глаза. Такие фотоэлементы широко используются в различных оптических устройствах: люксметрах, фотометрах, экспонометрах и т. д. Селен входит в состав термоэлектрических элементов, вмонтированных в солнечные батареи.

Свойство селена — проводить ток только в одном направлении в зависимости от условий — применяется для выпрямления переменного тока. Полупроводниковыми свойствами обладают и соединения селена, в основном селениды серебра, кадмия, меди, висмута и др. Как показывает практика, селеновые выпрямители отличаются высокой стабильностью, могут нести высокую нагрузку без снижения коэффициента полезного действия и, кроме того, они могут работать при относительно высоких температурах.

Некоторые свойства селена реализуются в ксерографии, или электрографии, сухом методе репродукции. Сущность этого метода заключается в том, что селеновая пластинка, обладающая изолирующими свойствами, сначала заряжается положительно. При экспонировании освещенные участки разряжаются. Затем на поверхность селеновой пластинки наносится отрицательно заряженный порошок — краситель, который прилипает только к заряженным участкам. Полученное таким образом изображение переносится на бумагу и фиксируется. Это самый быстрый и эффективный способ получения высококачественных черно-белых копий с любого оригинала.

Селен применяется также в металлургии черных и цветных металлов. Присутствие небольшого количества (0,2—0,3 %) способствует получению мелкозернистой структуры у литой стали, освобождая ее от дефектов литья и придавая хорошую тягучесть. Присадка селена к некоторым маркам нержавеющей стали улучшает их способность к механической обработке. В магниево-марганцевых сплавах примесь 0,5—3 % селена увеличивает антикоррозионную стойкость.

Другая область применения селена — стекольная и керамическая промышленность. Небольшая его добавка придает стеклу

различную красивую окраску. В элементарно-коллоидной форме селен окрашивает стекло (в зависимости от прибавленных количеств) от розового до красно-оранжевого и темно-красного цвета. Окрашенное таким образом стекло широко используется при световой сигнализации в форме светофильтров. В состав черного стекла, обладающего наилучшими светопоглощающими свойствами, входит 0,6 % Se и 0,1 % Co<sub>3</sub>. Стекольная, керамическая, резиновая и химическая промышленность длительное время являлись основными потребителями селена.

Селен также применяется для вулканизации каучука, в качестве катализатора некоторых органических реакций, в лакокрасочной промышленности, в фотографии и т. д. Селениды некоторых металлов служат в качестве ионоселективных электродов для селективного количественного определения селена из раствора.

Все соединения селена ядовиты. Отравление селеноводородом наблюдалось при концентрации 0,0007 мг/л. Предельная допустимая концентрация селеноводорода (H<sub>2</sub>Se) составляет 0,0001 мг/л [12]. В то же время в тканях большинства живых существ есть селен — от 0,1 до 1 мг/кг. Избыток селена в почве вызывает у животных заболевание — алкалоид. При этом у домашних животных начинает выпадать шерсть, деформируются и принимают уродливые формы рога и копыта. Микродоза селенита натрия избавляет цыплят от эксудативного диатеза. Установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в организме кроликов. Некоторые соединения селена применяются в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями.

Таким образом, главные потребители селена в настоящее время — полупроводниковая техника, химическая промышленность и metallurgия.

## 1.2. СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

### 1.2.1. Водные растворы

Имеется несколько сводок стандартных потенциалов элементов в водных растворах при комнатной температуре [35—38]. Наиболее полный перечень систем представлен в монографии Пурбэ [36], откуда в основном и позаимствованы величины, собранные в табл. 1.3. Стандартные потенциалы селена в неводных средах неизвестны. Константы кислотно-основных равновесий и реакций растворения H<sub>2</sub>Se в воде, необходимые для определения областей стабильности соединений селена, представлены ниже:

Равновесие	$pK = -\lg K$
$H_2SeO_4 = HSeO_4^- + H^+$	-2,05
$HSeO_4^- = SeO_4^{2-} + H^+$	2,05
$H_2SeO_3 = HSeO_3^- + H^+$	2,57
$HSeO_3^- = SeO_3^{2-} + H^+$	6,58
$H_2Se = HSe^- + H^+$	3,74
$HSe^- = Se^{2-} + H^+$	14,01
$H_2Se \text{ (газ)} = H_2Se$	1,03
$H_2Se \text{ (газ)} = HSe^- + H^+$	4,77
$H_2Se \text{ (газ)} = Se^{2-} + 2H^+$	30,01

Для некоторых систем известны температурные коэффициенты стандартных потенциалов (табл. 1.4). Подавляющее большинство величин стандартных потенциалов получено термодинамическим расчетом. Экспериментальные определения немногочисленны. Стандартный потенциал системы  $H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ = Se + 3H_2O$  был найден Шоттом, Свифтом и Иостом [39] измерением константы равновесия реакции  $H_2SeO_3 + 4I^- + 4H^+ = Se + 2I_2 \text{ (тв)} + 3H_2O$ . Осман-Заде и Ваграмян [40] показали, что зависимость потенциала платинового электрода, электролитически покрытого гексагональным (металлическим) селеном, от концентрации селенистой кислоты и ионов водорода соответствует уравнению Нернста, причем потенциал устанавливается быстро (5—60 мин в зависимости от концентрации  $H_2SeO_3$ ). Следовательно, потенциал селенового электрода в растворах селенистой кислоты — равновесный. Стандартный потенциал, найденный экстраполяцией на бесконечное разбавление, совпадает с табличной величиной.

Ю. А. Козьмин, Л. П. Шульгин, Е. В. Давыдов [41] исследовали зависимость потенциала системы  $SeO_4^{2-} + 2e^- + H_2O = SeO_3^{2-} + 2OH^-$  от концентрации щелочи и соотношения концентрации шести- и четырехвалентного селена и нашли, что эти зависимости соответствуют уравнению Нернста для данной системы. Формальный потенциал для нее при pH 14 совпадает с величиной +0,05 В (см. табл. 1.3). Зависимость потенциала от температуры параболическая: в интервале от 0 до +30—35°C потенциал увеличивается, а при температурах выше 35°C уменьшается.

Ниже представлены схемы потенциалов окислительно-восстановительных переходов селена [35]:

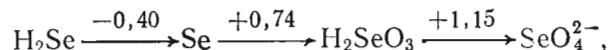
Таблица 1.3. Стандартные или формальные потенциалы селена в водных растворах

Полуреакция	Стандартный или формальный потенциал, В	Условия	Лит. источник
$HSeO_4^- + 2e^- + 3H^+ = H_2SeO_3 + H_2O$	+1,09		[36]
$SeO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ = H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15		[35]
	+1,151		[36]
$SeO_4^{2-} + 2e^- + 3H^+ = HSeO_3^- + H_2O$	+1,075		[36]
$SeO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ = SeO_3^{2-} + H_2O$	+0,880		[36]
$SeO_4^{2-} + 2e^- + H_2O = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,05	ВЭ при $\alpha_{OH^-} = 1 (E_b^0)$ pH 14	[35]
$H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ = Se + 3H_2O$	+0,05		[41]
	+0,740		[35, 39]
	+0,741		[36]
	+0,740	2—8 М HCl	[42]
$HSeO_3^- + 4e^- + 5H^+ = Se + 3H_2O$	+0,778		[36]
$SeO_3^{2-} + 4e^- + 6H^+ = Se + 3H_2O$	+0,875		[36]
$SeO_3^{2-} + 4e^- + 3H_2O = Se + 6OH^-$	-0,366	ВЭ при $\alpha_{OH^-} = 1 (E_b^0)$	[35]
$Se^{4+} + 4e^- = Se$	+0,846	8—11 М HCl	[42]
$H_2SeO_3 + 6e^- + 6H^+ = H_2Se + 3H_2O$	+0,360		[36]
$HSeO_3^- + 6e^- + 7H^+ = H_2Se + 3H_2O$	+0,386		[36]
$HSeO_3^- + 6e^- + 6H^+ = HSe^- + 3H_2O$	+0,349		[36]
$SeO_3^{2-} + 6e^- + 7H^+ = HSe^- + 3H_2O$	+0,414		[36]
$SeO_3^{2-} + 6e^- + 6H^+ = Se^{2-} + 3H_2O$	+0,276		[36]
$Se_2Cl_2 + 2e^- = 2Se + 2Cl^-$	+1,1		[35]
$Se + 2e^- + 2H^+ = H_2Se$	-0,40		[35]
$Se + 2e^- + H^+ = HSe^-$	-0,399		[36]
$Se + 2e^- = Se^{2-}$	-0,510		[36]
$Se + 2e^- + 2H^+ = H_2Se \text{ (газ)}$	-0,92		[35]
	-0,924		[36]
	-0,369		[36]

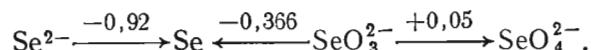
Таблица 1.4. Температурные коэффициенты стандартных потенциалов селена [37]

Полуреакция	$\left(\frac{dE^0}{dT}\right)_T$ , мВ/К	$\left(\frac{dE^0}{dT}\right)_{изот}$ , мВ/К
$\text{SeO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,424	+0,553
$\text{SeO}_4^{2-} + 2e + \text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,316	-1,187
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4e + 4\text{H}^+ = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,351	-0,520
$\text{SeO}_3^{2-} + 4e + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0,447	-1,318
$\text{Se} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Se}$	-0,843	-0,028
$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0,02	-0,89

кислые растворы



щелочные растворы относительно ВЭ при рН 14



Судя по величинам стандартных потенциалов и в соответствии с их схемами, селен — относительно благородный элемент. Он стабилен в воде и водных растворах во всем интервале pH в отсутствие окислителей и восстановителей. В ряду напряжений селен, как металлоид занимает место между теллуром и серой: — Te, Se, S, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> +.

Селен может быть восстановлен в сelenоводород или селениды, неустойчивые в воде и кислых водных растворах. Его можно окислить в сelenистую кислоту и сelenиты, затем в сelenовую кислоту и сelenаты и далее (электролитически) в надselenовую кислоту (H<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [36]. Сelenистая и selenовая кислоты и их соли в воде стабильны.

## 1.2.2. Расплавленные соли

Бодевик и Плэмбек [43] измерили потенциалы системы Se/Se<sup>2-</sup> в расплавленной эвтектике LiCl+KCl при 400°C и установили, что эта система обратима. Зависимость температурного коэффициента ЭДС элемента —C, Se(жидк.)|Se<sup>2-</sup>, LiCl+KCl||Pt (2+), LiCl+

+KCl/Pt+ от концентрации Se<sup>2-</sup> в интервале температур 380—420°C описывается уравнением  $\Delta E/\Delta T = +0,123 \lg [\text{Se}^{2-}] - 0,510$  мВ/°C. Это уравнение использовали для экстраполяции потенциалов на 450°C, при которой измеряли также потенциалы для других систем. Стандартный потенциал системы Se/Se<sup>2-</sup> при 450°C равен —1,141 В в молярной шкале относительно стандартного молярного платинового электрода: 1 M Pt (2+) в эвтектике LiCl+KCl. Это соответствует —1,172 и —1,252 В в молярной шкале и в шкале мольных фракций относительно соответствующего стандартного платинового электрода.

## 1.2.3. Влияние освещения на электрохимическое поведение селена (эффект Беккереля)

Освещение влияет на потенциал электрода из металлической модификации серого гексагонального селена (так называемый эффект Беккереля). Светочувствительные электроды получают плавлением или сублимацией селена толщиной 0,1—2 мм на подложку из платины с последующим длительным нагревом приблизительно до 200°C. При такой обработке получается слой селена, состоящий из отдельных агрегатов кристаллов, который не закрывает полностью поверхности платины. Если электрод не подвергать тепловой обработке, то он не чувствителен к свету [44]. Электроды из селена, электрохимически осажденного на сelenовую палочку, а также электроды из красного аморфного селена не чувствительны к свету [45].

Одюбер и Рулло показали [46], что воспроизводимые результаты получаются только в том случае, если потенциал освещенного электрода и темновой потенциал измерять после установления равновесных значений. Для этого необходима выдержка порядка 10 мин. Потенциал освещенного электрода может отличаться от темнового потенциала на 100 мВ и более. Так, темновой потенциал сelenового электрода, погруженного в 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ) равен +0,335 В, а при освещении +0,428 В.

Эффект Беккереля возникает с заметной интенсивностью только при катодной поляризации сelenового электрода. При анодной поляризации он очень мал (на три порядка слабее). Фольмер и Молл [44] исследовали зависимость фототока, т. е. разности токов, протекающих в темноте и на свету, от потенциала сelenового электрода, погруженного в раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, освобожденный от воздуха, в паре с окисно-свинцовыми электродом. Зависимость фототока от потенциала имеет колоколообразную форму с максимумом

вблизи  $-0,3$  В относительно нормального водородного электрода (НВЭ), причем как форма кривой, так и положение максимума практически одинаковы при длинах волн 366 и 436 нм. Однако, как показал Бартон [47], изменение потенциала селенового электрода, погруженного в сильно разбавленный раствор  $\text{HNO}_3$ , зависит от длины волны света (270—900 нм): эффект возрастает при увеличении длины волны до  $\sim 740$  нм, а затем уменьшается. Величина сдвига потенциала пропорциональна  $I^{2/3}$ , где  $I$  — интенсивность освещения. По данным Одюбера и Рулло [46], величина эффекта не зависит от природы растворителя (вода, метанол, этанол, эфир, ацетон, пропиляцетат, бутилацетат, изобутилацетат, амилацетат). В растворах окислителей фотопотенциал больше, чем в растворах восстановителей.

Питтман [48] исследовал влияние освещения на потенциал при разомкнутой цепи селенового электрода и поляризационные кривые, измеренные с электродом из красного селена (приготовленный электровосстановлением  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  на золотом катоде) в растворах  $\text{HCl}$  ( $0,01; 0,1; 1,0; 4,8 \text{ M}$ ), насыщенных азотом. Интенсивность освещения ртутной лампы была постоянная. Опыты показали, что потенциал селенового электрода при разомкнутой цепи при освещении сдвигается в катодном или анодном направлении в зависимости от потенциала предварительной поляризации. Так, изменение потенциала предварительной поляризации в  $1 \text{ M HCl}$  ведет к изменению фотопотенциала ( $\Delta E$ ) от  $+0,205$  при  $+0,175$  В к нулю вблизи  $+0,524$  В и к  $-0,118$  В при  $+0,700$  В (относительно НВЭ в том же растворе). При прекращении освещения потенциал возвращается к исходному темновому значению в течение 5—10 мин. Поведение селеновых электролов не зависит от концентрации соляной кислоты. Интересно, что длительное (несколько часов) освещение селенового электрода ведет к установлению одного и того же значения потенциала ( $+0,524$  В) независимо от потенциала предварительной поляризации. Освещение селенового электрода приводит к изменению вида поляризационной кривой: на поляризационных кривых, полученных с освещенным селеновым электродом от катодных потенциалов к анодным, возникают участки, отвечающие протеканию каких-то катодных и соответствующих им анодных процессов, причем потенциал, при котором начинаются катодные и анодные процессы, опять-таки близок  $+0,524$  В, т. е. потенциальному освещенного электрода при разомкнутой цепи. Величины катодных и анодных токов зависят от длительности начальной катодной поляризации. Качественной реакцией доказано образование  $\text{H}_2\text{Se}$  при длительной катодной поляризации освещенного селенового электрода. Однако введение  $\text{H}_2\text{Se}$  в токе  $\text{N}_2$  необходимо снижает потенциал от  $+0,528$  до  $-0,005$  В и делает се-

леновый электрод нечувствительным к свету. Поэтому Питтман [48] отвергает предположение, что потенциал  $+0,524$  В навязывается освещенному селеновому электрому системой  $\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}$ , и предполагает, что он обусловлен системой  $\text{H}^+/\text{H}$ -атомарный, причем атомарный водород адсорбирован на молекулах  $\text{Se}_8$  и в таком состоянии не молизуется.

Действие света на вращающийся дисковый селеновый электрол, погруженный в  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , подробно исследовали Гобрехт, Кункис и Таузенд [49]. Электрол представлял собой тонкую ( $0,5$  и  $1$  мм) пластинку из плавленого и прессованного чистого аморфного селена. Нагревом в вакууме в течение 48 ч при  $60^\circ\text{C}$  аморфный селен превращали в гексагональный, который является полупроводником  $p$ -типа. Введением примесей придавали ему свойства полупроводника  $n$ -типа. Пластиинки селена приклеивали к алюминиевой головке, после чего всю поверхность, кроме одной стороны диска селена, изолировали кислотоустойчивым лаком.

Измеряли поляризационные кривые при различной интенсивности освещения, кривые зависимости плотности тока при постоянном потенциале от интенсивности освещения (потенциостатические измерения) и зависимости потенциала при постоянной плотности тока от интенсивности освещения (гальваностатические измерения). Освещение — белое, красное (700 нм) и зеленое (550 нм). В отличие от условий, в которых слой селена не покрывал металлическую подложку сплошным слоем и не создавал высокого омического сопротивления, в данной работе со сплошным селеновым электролом потенциал изменялся в значительно более широких пределах (приблизительно от  $+8$  до  $-1,2$  В относительно ртутно-сульфатного электрода).

Опыты показали, что чувствительностью к свету обладают электролы полупроводникового селена  $p$ -типа, тогда как электролы  $n$ -типа к свету практически не чувствительны. При этом в случае электролов  $p$ -типа освещение значительно сильнее увеличивало катодные токи (разряд ионов водорода), чем анодные. В гальваностатических измерениях освещение электрода вызывает резкое уменьшение катодной поляризации (от  $-12$  до  $\sim -2$  В). Более эффективно зеленое освещение, чем красное. Эти данные и эффект Беккереля объяснены в рамках физической теории полупроводников: освещение полупроводникового селена  $p$ -типа увеличивает концентрацию носителей тока (электронов и дырок) в поверхностном слое селена, необходимых для протекания катодных и анодных процессов. Отсутствие чувствительности к свету у электрода  $n$ -типа объясняется большой концентрацией электронов, которая при этом не может быть существенно увеличена под действием света.

### 1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ (ПОЛЯРОГРАФИЯ)

Полярографическое поведение селена довольно простое, так как электрохимической активностью соединения селена обладают только в двух валентных состояниях: Se (2-) и Se (4+). Состав растворов, в первую очередь pH среды, влияет на число и форму волн, а также на величины потенциалов полуволн через изменение строения двойного электрического слоя, особенно состава частиц ( $H_2Se$ ,  $HSe^-$ ,  $Se^{2-}$ ,  $SeC_3^{2-}$ ,  $HSeO_3^-$ ,  $H_2SeO_3$ ). Полярографическое поведение селена в водных растворах изучено хорошо (табл. 1.5), тогда как в неводных растворах и расплавах оно не исследовано.

## Селенид-ион

Полярографическое поведение селенида анализировали Лингейн и Нидрач [50]. Раствор Se (2—) они готовили электролитическим восстановлением раствора Se (IV) на фоне 1 М аммиачно-хлорид-

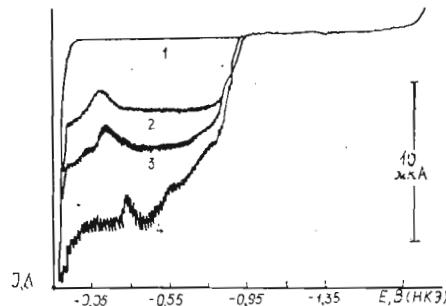
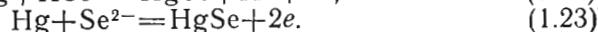
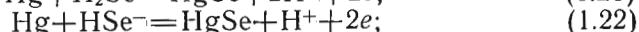
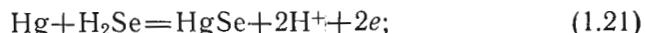


Рис. 1.2. Полярограммы Se (2-) на фоне 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$  (до pH 8) + 0,003% желатины. Концентрация Se (2-): 1 — 0; 2 — 0,58; 3 — 0,86; 4 — 1,4 mM [50]

черное вещество — содержит в своем составе ртуть. На этом основании Лингейн и Нидрач заключили, что в зависимости от pH на электроде протекает одна из следующих реакций:



В соответствии с этими уравнениями положение волны Se (2—) зависит от pH: с ростом pH  $E_{1/2}$  становится более отрицательным.

Таблица 1.5. Поляграфические характеристики селена

Вещество	Продукт	Условия	$E_{1/2}^{\text{B}}$ НКЭ	$E_{1/2}^{\text{I}}/\text{mB}$	$E_{3/4}^{\text{I}}/\text{mB}$	Примечания	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8
Se(2-)	HgSe	1 M HCl; pH 0,1 0,5 M цитратный буфер; pH 2,5 pH 5,1 1 M NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>3</sub> , pH 8,3 0,5 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; pH 10,7 1 M NaCl+NaOH 1 M NaOH; pH 13,9 0,3 M NaNO <sub>3</sub> 0,3 M NaNO <sub>3</sub> 5 M NaOH 0,1 M NH <sub>4</sub> Cl+0,1 M NH <sub>3</sub> , 0,5 M NaF; pH 5±1 1 M NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>3</sub> , pH 6,9 pH 8,4 0,1 M NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>3</sub> , pH 9,4 0,1 M NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>3</sub> , pH 6,8	(-0,49)** (-0,64) (-0,74)	3,8 2,7 4,0	0,003 % желатины	[50]	
Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> SeSO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Se <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	29 29	[51] [51, 52]
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	29 29	Волна имеет сложную форму [51]
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>						0,01 % желатины	[53]
						0,003 % желатины	[54]
						0,003 % желатины	[55]

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8
	pH 8,2 pH 9,2 pH 10,0	-1,56 -1,64 -1,73	11,86 11,1 11,0				
Se(IV)	1 M NH <sub>4</sub> тартрат; pH 7,9 pH 9,4	-1,40 -1,53	9,8 10,2				
Se(IV)	0,1 M NH <sub>4</sub> тартрат; pH 9,4	-1,59	10,2	0,005 % жела-			[56]
Se(IV)	1 M NH <sub>4</sub> Ac; pH 6,2	-0,81		Hg 23 °C; отн.			
Se(IV)	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1,33	8,77	Hg дна			[57]
	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,92	140	*			
	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,224	8,84	211			
	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,90	8,43	196	*		
	1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,274		*			
	1,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,89	7,78	196	*		
	2,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,301		*			
	3,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,87	7,78	*			
	0,1 M HNO <sub>3</sub>	-0,322	5,76	207	*		
	1 M HNO <sub>3</sub>	-0,81		*			
	1 M KNO <sub>3</sub>	-0,318	4,44	218	*		
	0,1 M HCl	-0,79		*			
	1 M HCl	+0,083		HKЭ			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,661	143				
	1 M HClO <sub>4</sub>	+0,021		216	*		
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,411		*			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,185	212	*			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,681		*			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,011		*			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,541		*			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,101		*			
	1 M HClO <sub>4</sub>	-0,511		*			
Se(IV)	?						
Se(IV)	HgSe						

0,1 M HClO <sub>4</sub> Ортофосфатный буфер с ионной солью 0,2; pH 1,39	+0,089 -0,541						
pH 1,72	+0,055 -0,56						
pH 2,21	+0,041 +0,039						
pH 2,51	+0,024 -0,625						
pH 2,72	+0,011 -0,63						
pH 2,98	-0,014 -0,66						
pH 3,30	-0,049 -0,66						
pH 3,60	-0,085 -0,67						
pH 4,05	-1,18 -0,131						
pH 4,27	-0,69 -0,168						
pH 4,63	-1,21 -0,203						
pH 5,19	-0,71 -0,202						
	-0,71 -0,71						
	1,42 10,99						

Окончание табл. 1.5

	1	2	3	4	5	6	7	8
Se(IV)								
pH 5,23								
рН 6,41								
Гликолят калия + + NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>3</sub> ; ионная сила 0,4—0,5	-0,71	-1,26!	-1,388	-0,75	12,00			
Гликолят калия + BaC <sub>2</sub> ; ионная сила 0,5	-0,74							
Гликолят калия + AlCl <sub>3</sub> ; ионная сила 0,5	-0,74							
Лактат калия + NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>3</sub> ; ионная сила 0,5	-0,75							
рН 5,6 ионная сила 1,0								
ионная сила 1,5	-0,75							
Лактат калия + BaCl <sub>2</sub> ; ионная сила 0,5	-1,20	-0,73÷0,75						
Лактат калия + AlCl <sub>3</sub> ; ионная сила 0,5	-1,18+— -1,22 -0,75							
						-1,18		

\* I — константа диффузионного предельного тока.

\*\* В скобках приведены величины  $E_{1/2}$  для анодных волн.

Так как экспериментальную зависимость  $E_{1/2}$  от pH, соответствующую уравнениям (1.21)–(1.23), удается рассчитать термодинамическим путем при  $E_0=+0,38$  В (НВЭ) для реакции (1.21)  $K_1=1,88 \cdot 10^{-4}$  и  $K_2=1 \cdot 10^{-14}$ , то процесс протекает обратимо.

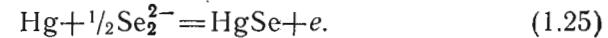
Из величины  $E_{1/2}$  оценено произведение растворимости HgSe ( $10^{-59}$ ). При данном pH  $E_{1/2}$  Se (2—) приблизительно на 0,2 В более отрицателен, чем  $E_{1/2}$  волны S (2—). Поэтому возможно одновременное определение этих двух ионов в смеси по одной полярограмме.

Помимо основной волны Se (2—) на полярограмме вблизи 0 В имеется еще одна слабо выраженная волна, которую Лингейн и Нидрач предположительно приписали окислению Se (2—). Не исключено, что в действительности эта волна обусловлена явлениями адсорбции-десорбции продукта или желатины.

В 1 М NaOH основная волна Se (2—) разделяется на две волны равной высоты. Лингейн и Нидрач предположили, что в этих условиях одна из волн соответствует окислению селенид-иона в диселенид:



а вторая — окислению ртути:



Прямых доказательств этому предположению нет, но и другие мнения не высказывались. Возможно, что раздвоение волны имеет другую причину, а именно протекание процесса с участием одно- и двухвалентной ртути.

### Элементарный селен, сelenосульфид и селеносульфат-ионы

На полярограммах водных суспензий элементарного селена, по данным Мицки [59], имеется максимум, характерный для суспензий других нерастворимых соединений. Потенциал максимума в 0,06 М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равен 1,15 В (НКЭ). Восстановлению подвергается, по-видимому, селенид ртути, образующийся при контакте частиц суспензии селена с ртутью.

Показано [60, 61], что восстановление суспензии селена на ртутном электроде в 1,0—10,0 М растворе гидроксида натрия проходит ступенчато через стадии образования полиселенидов. На поляризационной кривой восстановления наблюдается несколько подъемов тока. Первый подъем тока при потенциале —0,85 В (хлор-

серебряный электрод — ХСЭ) обусловлен восстановлением поверхностного селенида ртути, образующегося в результате взаимодействия селена с ртутью.

Восстановление взвеси селена на ртутном катоде в 2 н. серной кислоте сопровождается двумя подъемами тока на вольт-амперной кривой (рис. 1.3) [62]. Первый подъем тока в области потенциалов  $-0,7 \div -0,8$  В (НВЭ) обусловлен восстановлением пленки селенида ртути с образованием сelenоводорода:

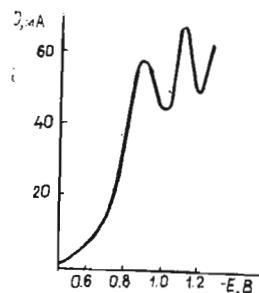
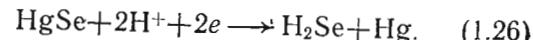
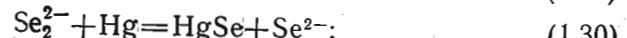


Рис. 1.3. Поляризационные кривые восстановления взвеси селена в 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на ртутном катоде

$\text{Se}_2\text{S}^{2-}$ , в насыщенном растворе  $\text{SeSO}_3^{2-}$  и в концентрированном растворе сульфита натрия с образованием полиселенидов. В. Ф. Торопова, Л. Н. Медведева и Ю. Н. Поляков показали [51, 52], что все эти соединения селена восстанавливаются на капающем ртутном электроде, причем  $E_{1/2}$  для них практически одинаковы:  $-1,0$  В (НКЭ). Волны имеют диффузионную природу и соответствуют обратному переносу двух электронов. Авторы предположили, что во всех случаях сelenосодержащие анионы реагируют с ртутью, а восстанавливается образующийся селенид ртути:



Перевод элементарного селена в сelenосульфид представляет собой путь для анализа селена в присутствии сопутствующих элементов, в том числе теллура, который в monosульфидах не растворяется.

Первые измерения полярограмм растворов четырехвалентного селена были выполнены Шваером и Сухи [53]. В 1 М HCl ими обнаружены три волны приблизительно равной высоты. Сравнение предельных токов селенита и одновалентных катионов показало, что селенит подвергается в сумме шестиэлектронному восстановлению. На этом основании авторы предположили, что селенит восстанавливается в три двухэлектронные стадии:  $\text{SeO}_2 \rightarrow \text{SeO} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$ . В щелочных растворах (KOH и NaOH) селенит до потенциала выделения водорода не восстанавливается, но в буферных аммиачных растворах (0,1 М  $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1$  М  $\text{NH}_3$ ) возникает четкая волна четырехэлектронного восстановления  $\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{Se}$ ,  $E_{1/2}$  которой приблизительно равен  $-1,58$  (НКЭ). Так как теллурит-ионы в этих условиях восстанавливаются значительно легче, то возможно одновременное определение селена и теллура.

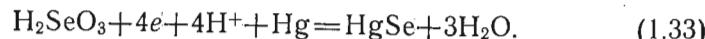
На фоне 0,5 М NaF селенит-ион образует одну, иногда две волны [54]. Свежий раствор селенита дает нерегулярную полярограмму, но при стоянии получается довольно хорошо выраженная волна с  $E_{1/2} = -0,804$  В.

Лингейн и Нидрач [55] детально исследовали полярографическое поведение четырехвалентного селена. В слабощелочных ( $\text{pH } 8 \div 9,5$ ) аммиачных буферных растворах они наблюдали единственную четкую волну, которая, согласно данным кулонометрического анализа, соответствует шестиэлектронному восстановлению селенита в селенид. При  $\text{pH} > 9,5$  волна сливается с подъемом тока фона, а при  $\text{pH} < 8,0$  на полярограмме возникает дополнительная плоховыраженная волна.

В нейтральных и кислых растворах полярограммы селена имеют сложную форму (рис. 1.4). В кислых растворах возникают три волны. Эти волны Лингейн и Нидрач трактуют иначе, чем Шваер и Сухи. Возникновение нескольких волн они связывают отчасти с вкладом частиц селена разного состава:  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$  [55]. Константа диффузионного предельного тока ( $I$ ) прежде всего зависит от pH: в кислых и щелочных растворах она одинакова и отвечает потреблению шести электронов на одну частицу Se (IV), тогда как в средней области pH  $I$  уменьшается на  $1/3$  и отвечает потреблению четырех электронов. Потенциал полуволны одной из катодных волн (см. рис. 1.4) при всех pH равен  $E_{1/2}$  анодной волны Se (2—). На этом основании Лингейн и Нидрач сформулировали такой механизм: первая волна отвечает шестиэлектронному восстановлению:



но в присутствии  $H_2Se$  происходит анодное растворение ртути по реакциям (1.21) — (1.23). Поэтому в конечном счете на электроде осуществляется процесс:



Вторая волна (рис. 1.4) является катодным отражением анодной волны  $H_2Se$ . В средней области pH процесс остается четырехэлектронным и после прекращения реакций (1.21) — (1.23), так как  $H_2Se$  в этих условиях достаточно быстро реагирует с четырехвалентным селеном:

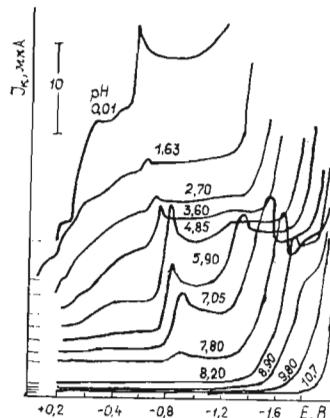
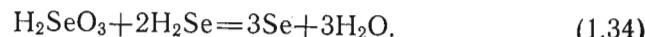


Рис. 1.4. Полярограммы  $10^{-3}$  М  $Se$  (IV) при разных pH (для каждой кривой показан уровень кривой нуля тока. При низких pH применяли соляную кислоту и цитратный буфер, в средней области pH — фосфатный буфер, а боратный и карбонатный буферы использовали в щелочной среде. Поверхностно-активные вещества не добавляли) [55]

В щелочных растворах эта реакция протекает медленно и восстановление  $Se$  (IV) доходит до  $Se$  (II). Лингейн и Нидрач не объясняют, почему в кислых растворах процесс остается шестиэлектронным. Ханс и Штакельберг [64] визуальными наблюдениями за ртутной каплей при небольшом увеличении подтвердили, что в средней области pH (4—8) действительно протекает реакция (1.34).

И. Е. Быков и А. И. Зелянская [65] показали, что в аммиачной буферной среде неаддитивны волны  $Se$  (IV) и  $Te$  (IV) из-за протекания реакции:



На образование селенид-ионов при восстановлении четырехвалентного селена указывает неаддитивность волн селена и ионов

тяжелых металлов: Cu [55], Zn, Pb, Cd, Ni, Co [66], которая обуславливается потерей части потока ионов тяжелых металлов в результате образования нерастворимых селенидов. Поэтому для решения аналитических задач важен подбор оптимальных условий, позволяющих анализировать многокомпонентные смеси [66—68]. Например, неаддитивность волн селенита и тяжелых металлов можно в значительной мере устранить путем связывания ионов тяжелых металлов в прочные комплексы [66]. На волну селенита комплексообразователи существенного влияния не оказывают [58, 66].

Таким образом, можно считать, что Лингейн и Нидрач сформулировали в общем правильный механизм восстановления селенита на капающем ртутном электроде. На фоне 0,1 М этилендиамина  $Se$  (IV) волн не дает [69].

Ионас [70] детально исследовала полярографическое поведение  $Se$  (IV) в большом числе буферных и небуферных фоновых растворов. Она выявила две особенности, которыми полученные ею данные отличаются от результатов Лингейна и Нидрача. Константа диффузионного предельного тока в средней области pH не уменьшается, а это значит, что реакция (1.34) в полярографии  $Se$  (IV) как бы не играет роли. Кроме того, в зависимости от pH на полярограммах  $Se$  (IV) наблюдается до четырех разных катодных волн. По мнению Ионас, первая волна соответствует протеканию электродного процесса, отражаемого реакцией (1.33). При потенциалах предельного тока второй волны осуществляется реакция (1.32). Третья волна, наблюдающаяся в интервале pH 2—6, отвечает восстановлению ионов  $HSeO_3^-$ , а четвертая, возникающая при  $pH > 8$ , — восстановлению ионов  $SeO_3^{2-}$ . В подтверждение этой схемы автор обращает внимание на зависимость положения четвертой волны от природы и концентрации катионов фона, характерную для восстановления анионов, и указывает, что на форму первой волны сильно влияет адсорбция селенида ртути, приводящая к изоляции поверхности электрода от раствора.

Десмукх и Астана [56] обнаружили две волны  $Se$  (IV) на фоне 1 М ацетата аммония и приписали их стадийному восстановлению  $Se$  (IV)  $\rightarrow$   $Se$  (II)  $\rightarrow$   $Se$  (0) на основании лишь анализа формы волны.

Е. Ф. Сперанская показала [71, 72], что в сильнокислых растворах на полярографическое поведение  $Se$  (IV) может влиять непосредственное взаимодействие  $Se$  (IV) с металлической ртутью. Действительно, селенистая кислота восстанавливается ртутью в 1—5 М растворах соляной кислоты и в растворах серной кислоты с добавкой роданида калия. По данным Е. Ф. Сперянской [72],

при потенциалах второй волны Se (IV) в кислых растворах образование  $H_2Se$  сопровождается выделением водорода, интенсивность которого зависит от концентрации кислоты. На возможность катализитического выделения водорода при восстановлении четырехвалентного селена в кислых средах указывают также А. И. Алекперов [73], В. П. Гладышев и З. Б. Рождественская [74]. Не исключено поэтому, что вывод о шестиэлектронном восстановлении четырехвалентного селена в кислых растворах, к которому пришли Лингейн и Нидрач [55] на основании равенства констант диффузионного тока  $I$  в кислых и щелочных растворах, был обусловлен влиянием неучтенного вклада каталитического выделения водорода в величину  $I$ , и что в кислых растворах восстановление заканчивается на состоянии элементарного селена и протекает по уравнениям (1.32) и (1.34).

Христиан с соавт. [75] показали, что растворение ртути в сильнокислых растворах ( $3\text{M } H_2SO_4$  и  $3\text{M } HClO_4$ ) приводит к уменьшению и исчезновению второй волны Se (IV) благодаря осаждению  $HgSe$ . Поэтому при разработке методов анализа небольших концентраций селена необходимо принимать меры, исключающие растворение ртути.

В. В. Кузнецов и Г. А. Садаков [76] изучали восстановление Se (IV) на капающем ртутном электроде в  $1\text{M } HCl$ . Они наблюдали образование темного осадка  $HgSe$  при потенциалах первой волны и коллоидного селена при потенциалах второй волны. Позже было исследовано электрохимическое восстановление селена (IV) на капающих амальгамных электродах висмута, свинца, кадмия и натрия [77].

Христиан с соавт. [57] подвергли ревизии данные по полярографическому поведению Se (IV) с использованием небуферных растворов и в общих чертах наблюдали те же явления, что и предыдущие авторы. При электролизе Se (IV) в фосфатном буфере при  $pH 2,5$  на большом ртутном катоде при потенциале предельного тока первой волны ( $-0,35\text{ V}$ , НКЭ) возникает черный осадок  $HgSe$  и  $n=4$ . Это означает, что на электроде протекает реакция (1.33). Если после полного восстановления Se (IV) при  $-0,35\text{ V}$  установить потенциал  $-0,8\text{ V}$  (предельный ток второй волны), то переносится еще два электрона и выделяется  $H_2Se$ . Суспензия  $HgSe$  также восстанавливается при  $-0,8\text{ V}$  до  $H_2Se$ . Суспензия селена в таких же условиях восстанавливается значительно медленнее. Восстановление Se (IV) при  $-0,8\text{ V}$  ведет к образованию красного селена и  $n=4$ . Значит, осуществляются реакции (1.32) и (1.34). Такие же результаты получаются во всех других исследованных растворах. Только при  $pH \geq 7,3$  электролиз при  $-1,45\text{ V}$  сопровождается выделением  $H_2Se$  ( $n=6$ ). Поэтому в этих усло-

виях протекает лишь реакция (1.32). Эти данные подтверждают механизм, предложенный Лингейном и Нидрачем [55]. Только для кислых растворов, как и следовало ожидать, установлено протекание реакции (1.33).

### Селенат-ион

Соединения шестивалентного селена, по данным подавляющего большинства авторов, на капающем ртутном электроде не восстанавливаются [55, 78]. Единственным фоном, на котором наблюдались волны восстановления селената, является  $0,5\text{M } NaF$  [54]. К сожалению, эти результаты не были повторены.

Исследовано электрохимическое поведение селена (VI) в присутствии рения (VII) на ртутном капающем электроде. Показано [79], что рений (VII) может оказывать катализитическое действие на восстановление селена (VI). Изучено полярографическое поведение рения и селена отдельно и совместно на фоне  $4\text{M}$  серной кислоты. Рений (VII) на данном фоне дает одну хорошо выраженную волну в области потенциалов  $-0,35\text{--}0,88\text{ V}$  (НКЭ). Опыты по исследованию полярографического поведения селена (VI) показали, что на данном фоне он электрохимически неактивен. При совместном же присутствии рения и селена появляется максимум при потенциале  $-0,7\text{ V}$ , который ранее не наблюдался в отдельности ни для рения, ни для селена. В интервале концентрации селена  $1 \cdot 10^{-5}\text{--}8 \cdot 10^{-5}\text{ M}$  при постоянной концентрации рения  $4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  наблюдается прямолинейная зависимость высоты максимума от концентрации селена, которая может быть использована для количественного определения селена в растворе.

### 1.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Электрохимическое поведение селеновых электродов и соединений селена на электродах из других металлов недостаточно изучено. В ранних работах дан анализ продуктов анодного и катодного растворения селена, но механизм электродных процессов в основном исследуется в последние годы.

### Элементарный селен

При катодной поляризации селена, только частично покрывающегося электродом из платиновой жести, в чистой воде образуется красный раствор коллоидного селена. Одновременно возникает селен-

новодород. Чем выше напряжение, тем быстрее образуется гидроль золь селена. При напряжении 48 В и токе 7 мА можно приготовить золь с концентрацией селена до 0,24 г/л, но не выше. Золы селена в чистой воде стабильны в течение нескольких дней [80—82].

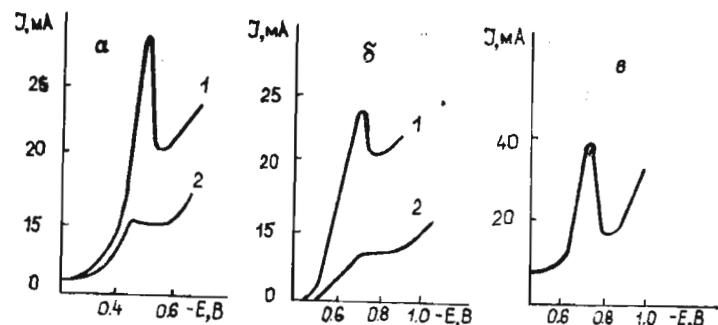
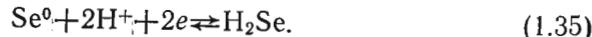


Рис. 1.5. Поляризационные кривые, полученные: а — с применением селенового катода (1 — в 2 н.  $H_2SO_4$ , 2 — в 2 н.  $HCl$ ); б — при катодной поляризации пастового электрода в 2 н.  $HCl$  (1 — при первичной поляризации, 2 — при повторной); в — при поляризации взвеси селена в 2 н.  $H_2SO_4$  на свинцовом катоде

В электролитах с высокой концентрацией ионов водорода процесс восстановления элементарного селена может протекать по реакции [86]:



Зависимость равновесного потенциала реакции от pH определяется уравнением

$$E^0 = -0,399 - 0,0591 \text{pH} - 0,0295 \lg [H_2Se]. \quad (1.36)$$

При восстановлении суспензии селена на графитовом катоде в кислой среде при pH 2—3 наблюдается образование селеноводорода с выходом по току 1—2 %, а в нейтральной среде — 5—10 %. [83]. В. П. Гладышев с сотр. [84] методом снятия поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме исследовали восстановление элементарного гексагонального селена в растворах  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ . Катодной поляризации подвергали селен в виде плавленого пастового электрода на основе графита и взвеси, находящейся в контакте со свинцовыми и ртутными катодами. Показано, что восстановление селена до селеноводорода зависит от материала катода. Вольт-амперные кривые восстановления селена при катодной поляризации селенового электрода в 2 н. растворах серной и хлорной кислот (рис. 1.5, а) характеризуются двумя подъ-

емами тока. Первый подъем, наблюдаемый в области потенциалов —0,5 В (НВЭ), обусловлен восстановлением селена. При этом происходит переход селена в электролит в виде растворенного селеноводорода. При дальнейшем возрастании катодной поляризации начинается бурное выделение водорода.

Восстановление селена, входящего в состав пастового графитового электрода, начинается при потенциале —0,45 В, т. е. при менее отрицательных потенциалах по сравнению с селеновым электродом (рис. 1.5, б), что, очевидно, отражает уменьшение омической компоненты поляризации за счет введения в состав электрода графита. На поляризационной кривой восстановления взвеси селена на свинцовом катоде образование селеноводорода сопровождается пиком в области потенциалов —0,6—0,7 В (рис. 1.5, в). Однако при катодной поляризации элементарного селена в кислых электролитах его восстановление не происходит [85, 91]. Электрохимическое поведение элементарного селена при поляризации пастового электрода в растворах соляной кислоты также характеризуется отсутствием электрохимической активности [87, 88]. Можно полагать, что несоответствие результатов обусловлено тем, что в экспериментах пользовались селеном различных модификаций, которые обладают разными электрофизическими свойствами.

Электрохимическое поведение катодно поляризованных электролов из селена в сернокислых средах выявило наличие оксидной пленки на поверхности селеновых катодов, восстанавливющейся при более положительных потенциалах по сравнению с потенциалом восстановления элементарного селена [89].

Таким образом, электрохимическое поведение элементарного селена в кислых растворах исследовано недостаточно.

При переходе к щелочным растворам устойчивость отрицательных ионов селена увеличивается. Согласно диаграмме состояния различных форм селена в водных растворах в области  $pH \leq 14$ , восстановление элементарного селена протекает по реакции



Равновесный потенциал реакции связан с концентрацией селенид-иона зависимостью

$$E^0 = -0,924 - 0,0295 \lg [Se^{2-}]. \quad (1.38)$$

При добавлении щелочи в воду количество коллоидного селена уменьшается и начинает образовываться полиселенид: в 0,1 М растворе KOH в отсутствие воздуха получается прозрачный красно-коричневый раствор полиселенида [80]. Предполагается, что пер-

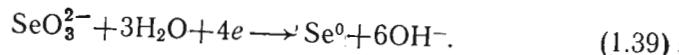
воначально образуются селенид-ионы, которые затем растворяют селен с образованием полиселенидов. Число атомов селена в полиселенид-ионе зависит от длительности контакта электролита с элементарным селеном (от 1,6 до 5) [90]. Потенциал начала катодного растворения селена по кривым напряжения разложения равен в 1 М KOH —0,7 В (НКЭ) [91, 92], а в 0,1 М KOH —0,752 В [80].

В 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> селеновый электрод не разрушается ни при катодной, ни при анодной поляризации. В 1 М KOH при высокой анодной плотности тока электрод разрушается.

А. И. Алекперов [93] отмечает, что при анодной поляризации селенового электрода в кислой и нейтральной средах происходит интенсивное растворение селена. Причем в зависимости от условий электролиза и состава электролита продуктом анодной реакции может быть селенистая кислота или смесь селенистой и селеновой кислот.

В работе [94] исследовано поведение поликристаллического селенового электрода в щелочных растворах и показано, что на вольт-амперной кривой наблюдаются несколько подъемов тока, на основании чего предположена многостадийность процесса восстановления элементарного селена.

По данным [95], при катодной поляризации элементарный селен на платиновом электроде переходит в селенид-ион. Однако катодный ток вначале расходуется на выделение водорода. Только с появлением в католите селенид-иона наблюдается переход селена в раствор с образованием полиселенидных анионов. При этом, как считают авторы, процесс восстановления происходит в две стадии. Первая соответствует восстановлению селенит-ионов, образовавшихся в результате диспропорционирования селена в щелочном растворе, по следующему уравнению:



Вторая стадия — непосредственное восстановление селена до моноселенид-иона по реакции (1.37).

Известно, что селен и его соединения обладают полупроводниковыми свойствами с высоким омическим сопротивлением. Поэтому электрохимическое поведение селена и его соединений А. Баешовым с сотр. [96—100] детально исследовалось на платиновом электроде, покрытом тонкой пленкой селена, а также на твердом электроде-подложке специальной конструкции, на поверхность которого помещался селен в виде дисперсного порошка. Снимали поляризационные кривые компактного селена, нанесенного на проволочный платиновый электрод, суспензии порошкового селена в щелочных растворах и растворах различных соединений селена.

Изучено электрохимическое поведение кристаллического гексагонального и аморфного селена, предварительно осажденного на платиновом электроде в специальных условиях. Покрытие платинового электрода компактным селеном осуществляли по известной методике катодным восстановлением селенистой кислоты [101]. При температуре 75—90°C на электроде осаждается серый гексагональный селен, а при 20—25°C — аморфный красный селен. Последний также получали анодной поляризацией платинового электрода в полиселенидном растворе.

В растворах гидроксидов лития, натрия, калия на катодной поляризационной кривой кристаллического гексагонального селена наблюдаются два максимума тока (рис. 1.6, кривая 1) [98, 99]. При потенциале первого максимума наблюдается окрашивание прикатодного пространства, что объясняется образованием полиселенид-ионов по реакции

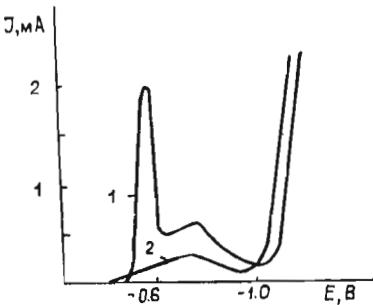
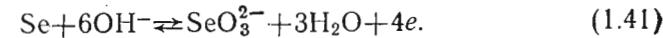


Рис. 1.6. Катодные поляризационные кривые кристаллического (1) и аморфного (2) селена в 1 М растворе NaOH

второй максимум, по-видимому, связан с дальнейшим восстановлением полиселенид-ионов. Это подтверждается снятием поляризационных кривых на платиновом электроде в полиселенидном растворе, на которых имеется один максимум тока до потенциала выделения водорода. Полярограммы, снятые в темноте и при освещении, по форме практически не различаются, но селен на свету восстанавливается при более положительном потенциале, чем в темноте, что можно объяснить его полупроводниковыми свойствами.

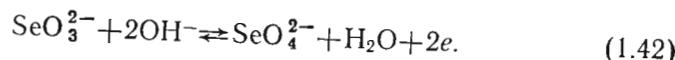
Как видно из рис. 1.6, кривая 2, аморфный селен по катодному поведению существенно отличается от кристаллического; скорость катодного восстановления аморфного селена невысокая.

На анодной поляризационной кривой кристаллического гексагонального селена в растворах гидроксидов натрия и калия отмечаются два подъема тока: первый в виде максимума тока, второй в виде волны. В растворе гидроксида лития наблюдается только один максимум тока. Во всех щелочных растворах максимум тока, по всей вероятности, обусловлен протеканием реакции:



Об участии гидроксил-иона в анодном процессе окисления селена свидетельствует критерий Одюбера, т. е. прямолинейная зависимость  $\lg(I_{\text{пр}} - 1)/I_{\text{пр}} - \Delta E$ , а также порядок реакции по OH<sup>-</sup>-ионам, равный 1,2.

Вторую анодную волну в случае едкого натра и гидроксида калия можно объяснить следующей реакцией:



С повышением концентрации щелочей и температуры раствора потенциал окисления селена смещается в менее положительную сторону и скорость окисления возрастает. На анодной поляризационной кривой аморфного селена во всех щелочных растворах наблюдается один пологий максимум тока, связанный с образованием селенит-ионов.

Из сравнения поляризационных кривых кристаллического и аморфного селена прослеживается существенное влияние его модификации на электрохимическое поведение. Форма и высота максимума тока, а также число волн зависят от модификации селена. Этот вывод позволяет раскрыть одну из причин плохой воспроизведимости поляризационных кривых селена и предложить условия получения воспроизводимых поляризационных кривых.

Как известно [102], в последнее время широко распространена электрохимическая поляризация порошковых материалов. Считают, что восстановление дисперсных материалов происходит либо путем непосредственного электрохимического акта [103], либо за счет вторичных электродных процессов [104].

В работе [97] изучен механизм катодного восстановления порошкового селена в 1—5 М растворах гидроксидов лития, натрия, калия при различных температурах раствора.

Сравнение скорости процессов образования селенид-иона при катодной поляризации в растворе, насыщенном этим элементом или соединением, и при восстановлении селена и селенидов, нанесенных на электрод в виде осадка, а также в виде порошка и суспензии на токосъеме, дало возможность проанализировать восстановление селена и селенидов в твердой фазе. Поляризационные кривые, снятые при 25 и 60°C на платиновом электроде в 1 М растворах гидроксидов лития, натрия, калия, насыщенных селеном, показывают, что электрохимическое восстановление селена через стадию растворения практически не протекает. При концентрации щелочей 5 М и температуре раствора 60°C селен восстанавливается и через стадию растворения. На полярограммах, снятых на компактных электродах, покрытых селеном и селенидом, на по-

рошках, прижатых к электроду, и в суспензии селена и его соединений наблюдается ток восстановления до селенид-иона.

Таким образом, авторами работы [97] показано, что механизм восстановления порошкового селена на токоподводе зависит от условий электролиза. При низких температурах и концентрациях щелочи восстановление селена протекает в твердой фазе. С повышением концентрации и температуры раствора имеет место восстановление селена через стадию растворения, доля которого возрастает в ряду LiOH—NaOH—KOH.

В отличие от элементарного селена селениды меди и серебра практически во всех изученных условиях восстанавливаются при непосредственном контакте с токосборником путем перехода электронов к катодно восстанавливаемому веществу.

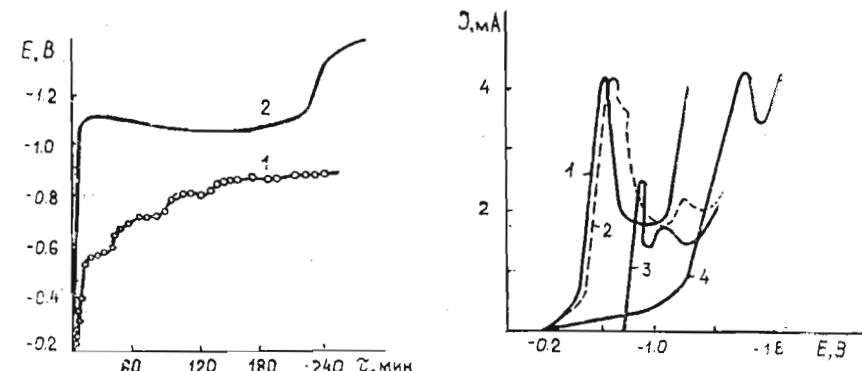
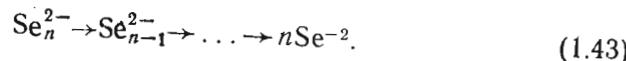


Рис. 1.7. Зависимость потенциала индикаторного (1) и рабочего электродов (2) от времени при катодной поляризации дисперсного селена в 1 М растворе NaOH при 25°C

Рис. 1.8. Катодные поляризационные кривые дисперсного селена в 1 М растворе NaOH на различных материалах при 25°C: 1 — Pt; 2 — Cu; 3 — Sn; 4 — Ti

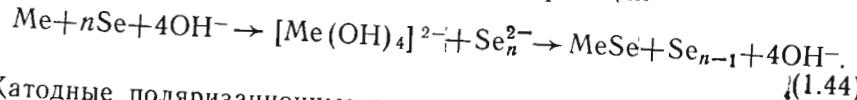
В [96] приведены результаты электролиза дисперсного селена на донном электроде из нержавеющей стали (IX18H10T) в растворах гидроксидов лития, натрия, калия. При этом измерены потенциалы рабочего донного электрода и раствора (платиновым электродом). На платиновом индикаторном электроде отмечается скачкообразное изменение потенциала во времени, на  $E-t$  кривой фиксируются четко выраженные четыре волны (рис. 1.7). Раствор вначале окрашивается в красный цвет, а затем постепенно обесцвечивается, что связано со стадийным восстановлением образованного полиселенида до моноселенида:



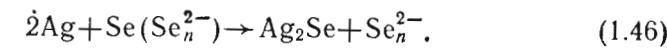
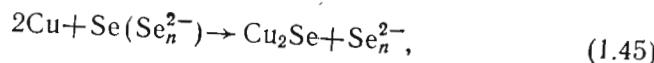
После электролиза в растворе гидроксида натрия на рабочем донном электроде образуются кристаллы моноселенида натрия ( $\text{Na}_2\text{Se}$ ). Интересно отметить, что в растворах гидроксидов лития и калия не удалось получить кристаллы моноселенидов лития и калия катодным восстановлением. Число волн при измерении потенциала во времени на платиновом электроде в растворах  $\text{LiOH}$  и  $\text{KOH}$  не превышало трех.

Предварительно показано, что катодное восстановление селена зависит от материала электрода-подложки. В этой связи предложен химического поведения дисперсных материалов на различных твердых электродах. Электрохимическое поведение порошкового селена изучали на различных электродах: платиновом (99,9 %), титановом (ВТ-1), нержавеющей стали (1Х18Н10Т), свинцовом (С2), графитовом (спектрально чистый), палладиевом (99,9 %), никелевом (99 %), медном (99,99 %), серебряном (99,99 %), молибденом (99 %), оловянном (99,9 %), золотом (99,99 %) и др., характерные кривые приведены на рис. 1.8. Катодные поляризационные кривые порошкового селена на электродах из платины, палладия, золота, титана, нержавеющей стали, никеля и других имеют только один четко выраженный максимум, связанный с восстановлением селена по реакции (1.40).

При использовании свинцового и оловянного электродов уже до наложения тока происходит частичное образование полиселенид-ионов (что можно заметить визуально) по реакции

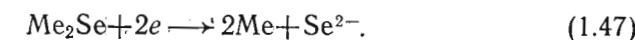


Катодные поляризационные кривые на олове (также на свинце) характеризуются двумя максимумами (рис. 1.8, кривая 3). Первый, по-видимому, относится к восстановлению селена и гидроксокомплексов металла, а второй — к восстановлению предварительно образовавшегося по реакции (1.44) селенида металла. На катодной поляризационной кривой дисперсного селена на медном и серебряном электродах наблюдаются два четко выраженных максимума. Первый, сопровождающийся окрашиванием раствора, объясняется образованием полиселенидов по реакции (1.40). Порошок взаимодействует с медью и серебром с осаждением селенидов



Образование селенидов в данном случае достигается благодаря низким значениям произведений растворимости ( $\text{PCu}_2\text{Se} = 1,6 \cdot 10^{-61}$ ,  $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 2,0 \cdot 10^{-64}$ ) и отрицательному значению энергии Гиббса (как показали расчеты), равной  $-30,0 \div -61,91 \text{ кДж/моль}$  [96].

Второй максимум тока на поляризационной кривой связан с разложением образовавшихся по реакциям (1.45) и (1.46) селенидов металлов:



Об этом свидетельствует возрастание второго максимума после предварительной катодной поляризации при потенциале  $-1,0 \text{ В}$ , при котором происходит накопление селенида меди.

Как видно из анализа катодных поляризационных кривых, селен на различных металлах при наименьшем  $E_k = -0,47 \text{ В}$  восстанавливается на платине, при наибольшем  $E_k = -1,1 \text{ В}$  — на титане.

Таким образом, на основании изучения влияния материала электрода подложки на восстановление селена исследованные металлы можно разделить на три группы: 1) практически не взаимодействующие ни с селеном, ни с электролитом; 2) растворимые в щелочи, химически восстанавливающие селен и частично образующие селениды металлов; 3) образующие селениды металлов при химическом взаимодействии с селеном или полиселенид-ионом. Кроме того, механизм и потенциал восстановления селена существенно зависят от материала электрода, поэтому, как считают авторы [96], при написании реакции восстановления дисперсного селена необходимо указывать материал катода:



Если металлы расположить в ряд по сдвигу потенциала выделения водорода в катодном направлении, то потенциал восстановления селена также смещается в отрицательную сторону.

Согласно теории Л. А. Антропова, влияние материала электрода на кинетику и механизм электрохимических реакций зависит от величины и знака заряда поверхности. Потенциалы восстановления элементарного селена, рассчитанные по шкале Антропова, приведены в табл. 1.6. В щелочных растворах потенциалы восстановления порошкового селена (по приведенной шкале Антропова)

имеют отрицательное значение преимущественно в области потенциалов  $-0,3 \div -0,5$  В.

Таким образом, восстановление (дисперсного) селена происходит на отрицательно заряженной поверхности. Как известно [105], селен обладает свойством диспергироваться в водных растворах, особенно это свойство хорошо проявляется в щелочных растворах. В этой связи можно полагать, что селен ведет себя как недиссоциированная молекула в растворе и может адсорбироваться на по-

Таблица 1.6. Влияние материала электрода и потенциала нулевого заряда поверхности на потенциал восстановления дисперсного селена

Материал электрода	Порядковый номер	$E_{\text{в.с.}}$ , В	$E_{\text{н.з.}}$ , В	$E$ по приведенной шкале Анtronова, В
Ti	22	-1,10	-0,70	-0,40
Fe	26	-0,76	-0,35	-0,41
Ni	28	-0,57	-0,25	-0,32
Cu	29	-0,50	0,0	-0,50
Mo	42	-0,58	-0,30	-0,28
Pd	46	-0,44	+0,10	-0,54
Sn	50	-0,68	-0,38	-0,30
Pt	78	-0,47	+0,13	-0,60
Au	79	-0,52	-0,19	-0,33

верхности материала электрода. По-видимому, гидроксил-ионы усиливают степень диспергирования селена и улучшают адсорбируемость селена на поверхности твердого электрода, так как с повышением концентрации щелочи потенциал восстановления селена смещается в более положительную область. Также можно предположить, что адсорбция элементарного селена на поверхности электрода с отрицательным зарядом объясняется тем, что диспергированные частицы селена, по-видимому, заряжены положительно.

Показано, что потенциал восстановления селена в зависимости от атомного номера металла (материала электрода-подложки) в трех больших периодах таблицы Д. И. Менделеева изменяется периодически [100]. Подобное изменение наблюдалось в случае восстановления ионов водорода.

Бодевиг и Плэмбек [43] исследовали катодную и анодную поляризацию жидкого селенового электрода в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  при  $400^\circ\text{C}$ . В качестве электрода сравнения они использовали электрод  $\sim 0,03\text{ M Pt}(2+)|\text{Pt}$ , но потенциалы пересчитаны относительно стандартного молярного платинового элект-

рода:  $1\text{ M Pt}(2+)|\text{Pt}$ . Вспомогательным был графитовый электрод в отделенной секции ячейки.

На рис. 1.9 показаны вольтамперограммы селенового и твердого теллурowego электролов. Кривая 1 измерена с графитовым электролом. На ней имеются участки выделения хлора при  $+0,3$  В и катодного осаждения лития при потенциалах отрицательнее  $-2,1$  В. И анодная и катодная поляризации при переходе к селеновому электролу уменьшаются.

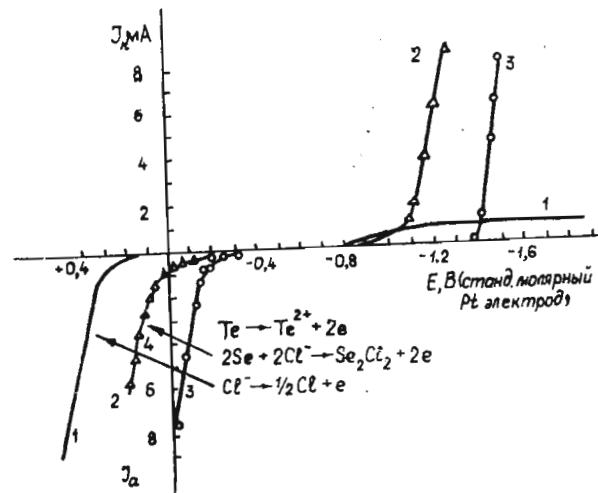
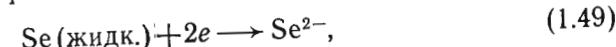


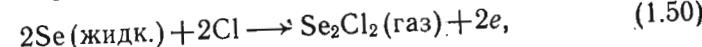
Рис. 1.9. Вольтамперометрические кривые графитового (1), селенового (2) и теллурового (3) электролов в эвтектике  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  при  $400^\circ\text{C}$ . Площадь поверхности селенового электрода приблизительно  $0,4 \text{ см}^2$ , теллурового —  $1,1$  [43]

Катодная ветвь приписана растворению селена по реакции:



так как при длительном электролизе католит становится красно-коричневым. Потенциал катодного разложения равен  $-1,07$  В.

Анодный ток приписан реакции:



причем потенциал анодного разложения равен  $+0,05$  В. При этом потенциал на селеновом аноде выделяется бесцветный газ.

Измерены вольтамперограммы селенового электрода в эвтектике, содержащей селенид-ионы. Во всех случаях получались пря-

мые линии, наклон которых определяется сопротивлением ячейки. Положение прямых не зависит от направления поляризации. Из этих данных следует, что пара  $\text{Se}/\text{Se}^{2-}$  в этом расплаве обратима.

В тех же условиях на теллуровом электроде при катодной поляризации начиная с потенциала  $-1,40 \text{ В}$  образуется интерметаллическое соединение  $\text{Li}_2\text{Te}$ (тв.), а при анодной поляризации при потенциале  $-0,15 \text{ В}$  расплав окрашивается в оранжево-коричневый цвет. Предполагается, что анодный ток соответствует образованию  $\text{TeCl}_2$ . Для пары  $\text{Te}(\text{тв.})/\text{Te}^{2+}$  оценен стандартный потенциал  $(-0,10 \pm 0,03 \text{ В})$ .

Механизм электродных процессов на селеновом и теллуровом электродах аргументирован недостаточно и не ясны причины столь различного поведения этих двух электродов.

Строение двойного электрического слоя на селеновых электродах не изучено. Очень мало данных и об адсорбции селена на других металлах. Только для  $0,5 \text{ M}$  раствора  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  еще Гуи [106] измерил электрокапиллярную кривую и показал, что анионы  $\text{SeO}_4^{2-}$ , подобно сульфат-анионам на ртути, не обладают поверхностной активностью. Учитывая высокое химическое средство селена к ртути, можно предположить, что другие соединения селена должны обнаруживать интересное адсорбционное поведение на электродах из этого металла.

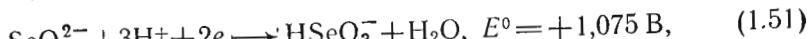
#### Селенат-ион

Шестивалентный селен, как известно, в водных растворах находится в виде аниона типа  $\text{SeO}_4^{2-}$  и в обычных условиях не взаимодействует даже с сильными восстановителями [6, 7, 107]. С заметной скоростью селен (VI) восстанавливается в концентрированных растворах и повышенных температурах или в автоклавных условиях [7]. Так, шестивалентный селен восстанавливается до четырехвалентного состояния при кипячении в соляной кислоте [6]; дальнейшее его восстановление до элементарного проводится сернистым газом. Заметим, что это единственный промышленный способ восстановления селена (VI) из кислых растворов, описанный в литературе.

Электрохимическое восстановление селена (VI) практически не изучалось. Имеются лишь отрывочные данные [3], согласно которым селенат-ион не восстанавливается в интервале  $\text{pH } 0,28-13,5$ .

Анионы шестивалентного селена, как обычно считают, не восстанавливаются. В условиях полярографии не найдено волн, которые соответствовали бы восстановлению соединений  $\text{Se}$  (VI) на

ртутном капающем электроде. Возможность разряда анионов  $\text{SeO}_4^{2-}$  ранее отмечена только Д. Н. Усачевым и А. Т. Ваграмяном [108]. Из раствора, содержащего  $250 \text{ г/л}$   $\text{CrO}_3$ ,  $2,5 \text{ г/л}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $36,2 \text{ г/л}$   $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (или  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ), они получили электролизом сплав, содержащий  $63 \%$  хрома и  $37 \%$  селена. По их мнению, разряжаются те анионы  $\text{SeO}_4^{2-}$  (или  $\text{SeO}_3^{2-}$ ), которые входят в состав пленки, состоящей из хромат-ионов и продуктов их неполного восстановления. Возможно, хром катализирует разряд анионов  $\text{SeO}_4^{2-}$ . Если исходить из величин стандартных потенциалов реакций с участием селена (VI) [109]:



то протекание этих электродных процессов термодинамически вполне возможно. Однако, согласно данным [3], селенат-ион не проявляет электрохимической активности. Последнее обстоятельство, по-видимому, и объясняет почти полное отсутствие литературных данных по электрохимическому восстановлению селена (VI).

Трудная восстановимость селена (VI) может быть объяснена электростатическим отталкиванием тетраэдрических анионов селена (VI) от поверхности катода и возникающими вследствие этого кинетическими затруднениями. Преодоление кинетических затруднений при восстановлении селена (IV), вероятно, должно протекать со значительным перенапряжением. В данном случае, очевидно, необходим другой путь проведения процесса. Так, в электрохимии органических соединений часто используются ионы переменной валентности для восстановления органических соединений [110, 111].

В работе [112] рассмотрена возможность интенсификации восстановления селенат-иона при помощи окислительно-восстановительной системы  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ . Предварительными опытами показано, что ионы одновалентной меди восстанавливают селен (VI) до элементарного состояния даже при комнатной температуре. С заметной скоростью электрохимическое восстановление шестивалентного селена проходило при  $25^\circ\text{C}$  на графитовом катоде в растворе соляной кислоты с добавлением хлорида меди (II). Количество восстанавливающегося селена определяли анализом рас-

\* Вычислено авторами работы [112] по правилу Лютера.

тволов на остаточный селен (VI), а также по весу осадков элементарного селена; количество электричества измеряли медным кулонометром. Основные результаты экспериментов приведены на рис. 1.10. Кроме того, были сняты потенциодинамические поляризационные кривые восстановления меди (II) на фоне HCl с добавлением электролит селена (VI).

Из экспериментальных данных следует, что селенат-ион при определенных условиях восстанавливается катодно, но процесс протекает с очень низким выходом по току (10–11%).

Поверхность электрода при этом покрывается селеном, катод постепенно «запирается», и процесс прекращается. При добавлении меди (II) в раствор селен выделяется не на катоде, а в приэлектродном пространстве и «запирания» катода не происходит. Катодный выход по току (ВТ) селена при этом возрастает (кривая 1), а при одновременном повышении кислотности достигает 96% (кривая 2). При низкой кислотности во всех случаях на поверхности электрода частично осаждается металлическая медь, количество которой уменьшается с увеличением концентрации меди (II) в растворе, одновременно с этим возрастает ВТ селена. С ростом концентрации соляной кислоты количество осаждаемой меди на катоде резко снижается, а ВТ селена резко возрастает (кривая 2); начиная с концентрации 3,5–4,0 М HCl медь на катоде не осаждается. При повышении плотности тока выше 200 А/м<sup>2</sup> (кривая 3) на катоде опять начинается осаждение меди и одновременное снижение ВТ селена.

Характер влияния исследованных параметров коррелирует с данными по электрохимическому поведению меди (II) в солянокислых растворах [113]. Как известно, электровосстановление хлорида меди (II) протекает стадийно:

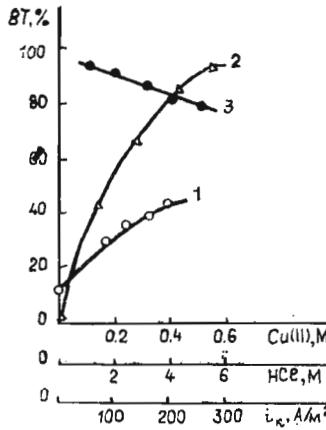
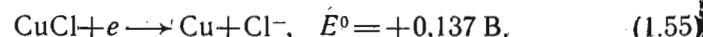
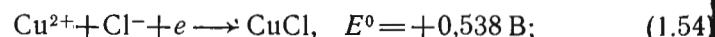
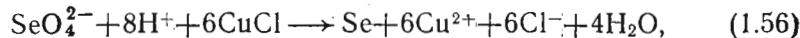


Рис. 1.10. Зависимость катодного выхода по току селена (0,13 М) при  $t=25^\circ\text{C}$ : 1 — от концентрации меди (II) ( $i_k=75 \text{ A/m}^2$ ; 1,37 М HCl); 2 — от концентрации HCl ( $i_k=75 \text{ A/m}^2$ ; 0,394 М Cu (II)); 3 — от плотности тока (5,48 М HCl, 0,394 М Cu (II))

ет (кривая 2); начиная с концентрации 3,5–4,0 М HCl медь на катоде не осаждается. При повышении плотности тока выше 200 А/м<sup>2</sup> (кривая 3) на катоде опять начинается осаждение меди и одновременное снижение ВТ селена.

Характер влияния исследованных параметров коррелирует с данными по электрохимическому поведению меди (II) в солянокислых растворах [113]. Как известно, электровосстановление хлорида меди (II) протекает стадийно:

Образующиеся по реакции (1.54) ионы одновалентной меди легко, как отмечено выше, восстанавливают селен (VI) до элементарного состояния:



в результате чего регенерируются ионы двухвалентной меди. Таким образом, роль меди (II) в данном процессе заключается в переносе электронов от катода к селенат-иону.

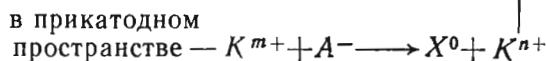
Приведенные экспериментальные данные подтверждают высказанные суждения о механизме влияния меди (II) на восстановление селена (VI). Действительно, чем выше концентрация соляной кислоты и меди (II), тем устойчивее ионы одновалентной меди и тем больше их равновесная концентрация у поверхности электрода, т. е. тем выше концентрация восстановителя, и ВТ селена растет (см. рис. 1.10, кривые 1 и 2). При повышении плотности тока происходит восстановление меди (I) до металлической по реакции (1.55) и ВТ селена соответственно снижается. Из сопоставления уравнений (1.54) и (1.56) также видно, что увеличение концентрации соляной кислоты усиливает два процесса: хлорид-ионы обеспечивают протекание (1.54), а кислотность благоприятно влияет на (1.56).

Согласно литературным и экспериментальным данным, основная электродная реакция, протекающая в электролите состава Cu(II)–HCl–H<sub>2</sub>O–Se(VI), — электровосстановление Cu (II) до Cu (I). В зависимости от условий опыта и состава электролита может протекать и осаждение металлической меди по реакции (1.55). Селенат-ион восстанавливается в объеме раствора по реакции (1.56), а не в результате непосредственного разряда на катоде. Последнее, по-видимому, является преимуществом, поскольку загрязнение селена медью или другими примесями, которые могут разряжаться на катоде, будет практически исключено.

Восстановление селена (VI) в присутствии меди (II) можно рассматривать как электрокатализитический процесс, в котором роль катализатора выполняют ионы меди. Регенерация катализатора происходит в результате последующей химической реакции (1.56). Для процессов с последующей химической стадией, в которой вновь образуется электроактивная форма деполяризатора, характерно возрастание предельного тока восстановления деполяризатора при изменении концентрации вещества, реагирующего с продуктом электродной реакции [110, 111]. На поляризационной кривой меди (II) предельный ток восстановления до одновалентной меди при добавлении селена (VI) также закономерно увеличивается и, очевидно, лимитируется скоростью реакции (1.56) и диффузией

селенат-ионов в приэлектродное пространство. Это свидетельствует о катализитическом характере волны восстановления меди (II) в присутствии селена (VI).

Катализитический цикл, реализуемый в данном случае с участием гомогенных переносчиков электронов, можно в общем виде представить следующей схемой:



где  $K^{n+}$  — окисленная (электрохимически активная) форма катализатора;  $K^{m+}$  — восстановленная (химически активная) форма катализатора;  $A^-$  — электрохимически неактивный компонент («трудновосстанавливаящийся» анион) электролита;  $X^0$  — продукт реакции (восстановленная форма «трудновосстанавливаящегося» аниона).

Таким образом, окислительно-восстановительная система  $K^{n+}-K^{m+}$  выступает в качестве переносчика электронов от катода к компоненту электролита; посредством протекания вышеуказанного процесса можно восстанавливать многие химические вещества [114]. Такие работы интенсивно ведутся в лаборатории аналитической химии Химико-металлургического института АН КазССР. Проведены исследования по катодному восстановлению многих трудновосстанавливаемых анионов и ряда неорганических соединений в присутствии ионов переменной валентности  $Ti(IV)/Ti(III)$ ,  $Cu(II)/Cu(I)$ ,  $Cr(III)/Cr(II)$  и др.

При изучении электрохимического поведения селена (VI) установлено существенное влияние на этот процесс материала электрода [116]. Так, на электродах из никеля, нержавеющей стали и графита на поляризационных кривых до выделения водорода ток восстановления не наблюдается. Но на катодной поляризационной кривой свинцового электрода (рис. 1.11) при потенциалах  $-0,46 \div -0,51$  В (НВЭ) в сернокислом растворе ( $1 \div 2$  М), содержащем шестивалентный селен ( $0,013 \div 0,053$  М) [116], впервые обнаружен подъем тока в виде максимума. Высота катодного тока возрастает (рис. 1.12) при увеличении концентрации ионов селена (VI) и температуры раствора. Однако образования элементарного селена на поверхности электрода визуально не наблюдается. По-видимому, обнаруженная волна не вызвана реакцией непосредственного электровосстановления селена (VI) до элементарного состояния.

Полученные данные, по мнению авторов, объясняются тем, что на поляризационных кривых (см. рис. 1.11) наблюдаются два максимума тока. Первый, как известно, связан с восстановлением сульфата свинца, который образуется на электроде при погружении его в сернокислый раствор. Этот максимум возникает и на поляризационной кривой свинцового электрода в фоновом электролите (рис. 1.11, кривая 1). Следовательно, при катодной развертке потенциала после первого максимума тока поверхность электрода представляет собой чистый свинец.

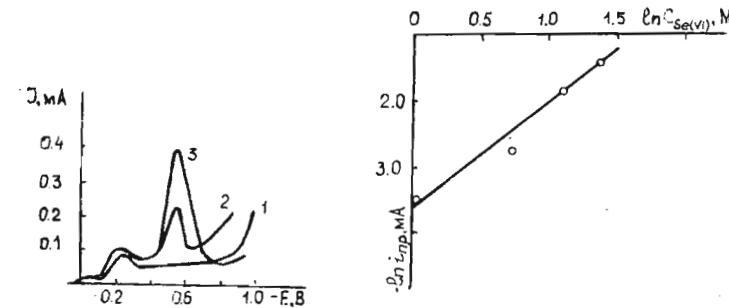
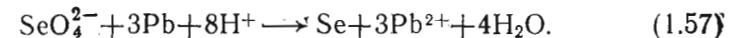


Рис. 1.11. Потенциодинамические кривые восстановления шестивалентного селена ( $0,013$  М) и селенида свинца на свинцовом электроде на фоне  $2$  М  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$ : 1 — Pb-электрод в растворе  $H_2SO_4$  (фон); 2 — раствор  $Se(VI)$ ; 3 — Pb-электрод (покрытый пленкой  $PbSe$ ) в растворе  $H_2SO_4$

Рис. 1.12. Зависимость логарифма тока восстановления  $Se(VI)$  на свинцовом электроде от концентрации  $Se(VI)$  на фоне  $1,02$  М  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$

Стандартный потенциал системы  $Pb^{2+}/Pb$  составляет  $+0,126$  В, а потенциал системы  $SeO_4^{2-}/Se$ , рассчитанный авторами [112] по правилу Лютера, равен  $+0,877$  В. Такая большая разница в величинах стандартных потенциалов позволяет предположить возможность протекания реакции цементации:



Восстановление селена (VI) только на свинцовом электроде также объясняется адсорбцией селенат-ионов на положительно заряженной поверхности катода, так как потенциал нулевого заряда свинца имеет отрицательное значение и находится в области  $-0,60 \div -0,70$  В [115]. Например, известна [117] реакция цементации селена (VI) на ртути в солянокислом растворе, хотя разни-

ца в стандартных потенциалах не так велика, как для реакции (1.57):  $E_{\text{Se}(\text{VI})/\text{Se}}^{\circ} = +0,877 \text{ В}$ ;  $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_4/\text{Hg}}^{\circ} = +0,276 \text{ В}$ .

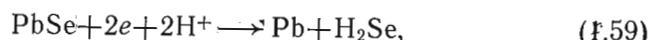
Вследствие большого химического сродства селена к свинцу мгновенно образуется селенид свинца:  $\text{Pb} + \text{Se} \rightarrow \text{PbSe}$ .

Таким образом, в области потенциалов от  $-0,20$  до  $-0,38 \text{ В}$  на свинцовом электроде протекает суммарная реакция:



Рентгенофазовый и химический анализ продукта, полученного при электролизе в потенциостатических условиях в этой области потенциалов, показывает наличие следов селенида свинца.

Образующийся селенид свинца, как известно, легко подвергается катодному разложению:



что и обуславливает появление второй волны ( $-0,46 \div -0,5 \text{ В}$ ) на полярограмме.

Сопоставление полученных данных с электрохимическим поведением свинцового электрода, покрытого селенидом свинца, в сернокислом растворе (см. рис. 1.11, кривая 3) также свидетельствует в пользу высказанных суждений о механизме протекания реакций.

Таким образом, можно полагать [116], что реакции разложения селенида свинца (1.59) предшествует химическая реакция (1.58) его образования, т. е. обнаруженная волна по своему характеру является кинетической. Согласно теории кинетических токов, порядок катодного процесса (1.59) по ионам селена (VI), участвующим в предшествующей реакции (1.58), должен быть равен единице. Рассчитанная из наклона прямой (см. рис. 1.12) в координатах  $\ln i_{\text{пр}} - \ln C_{\text{Se}(\text{VI})}$  эта величина составила 1,2. Энергия активации, равная 29,83 кДж/моль, позволяет предположить, что процесс электровосстановления селенида свинца протекает в диффузионно-кинетическом режиме.

### Селенит-ион

Ю. А. Козьмин с соавт. [118] показали, что осадки на свинцовом катоде, полученные электролизом раствора Se (IV) с pH 8 при потенциалах  $-0,3; -0,8$  и  $-1,4 \text{ В}$  (НВЭ), состоят из элементарного селена. Однако на поляризационной кривой (рис. 1.13) имеются две площадки предельного тока:  $bc$ ,  $de$ . Участок  $ab$  и первая площадка соответствуют восстановлению селенит-ионов до элемен-

тарного селена, который осаждается в виде ярко-красного порошка, осыпающегося на дно ячейки. На участке  $cd$  и второй площадке селенит-ионы восстанавливаются в селенид-ионы, которые взаимодействуют с селенит-ионами с образованием элементарного селена. Наконец, на участке  $ef$  начинается выделение водорода. При повышении температуры скорость восстановления Se (IV) увеличивается. Предельные токи возрастают, если повышать концентрацию Se (IV).

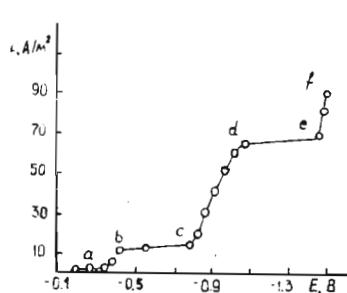
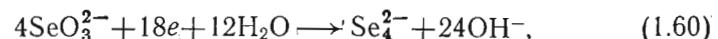


Рис. 1.13. Поляризационная кривая восстановления селенит-иона на свинцовом катоде при  $75^\circ\text{C}$ . Концентрация Se (IV) 10,2 г/л; pH 8 [118]

Рис. 1.14. Влияние концентрации NaOH на поляризационные кривые свинцового катода в растворе Se (IV) 15 г/л. Концентрация NaOH, г/л: 1 — 0; 2 — 1,8; 3 — 4,1; 4 — 5,8; 5 — 7,9; 6 — 10; 7 — 40. Температура  $75^\circ\text{C}$  [118]

При повышении концентрации щелочи (NaOH) первая волна на поляризационных кривых исчезает (рис. 1.14), а предельный ток второй волны несколько уменьшается из-за увеличения вязкости. Влияние щелочи объясняется изменением состава частиц селена: число ионов  $\text{HSeO}_4^-$  уменьшается, а число ионов  $\text{SeO}_4^{2-}$  увеличивается.

При концентрации NaOH 8 г/л и выше продуктом электролиза является полиселенид натрия  $\text{Na}_2\text{Se}_n$ . Анализ осадка показал, что  $n=4$ . Поэтому суммарное уравнение для электродного процесса имеет вид



но оно может быть представлено такими стадиями:





Однако этот механизм только постулирован, но отнюдь не доказан. В работе [119] исследовано катодное восстановление селена (IV) на нержавеющей стали (Х18Н10Т) в щелочном растворе. Анодное и катодное пространство было разделено катионитовой мембраной МК-40.

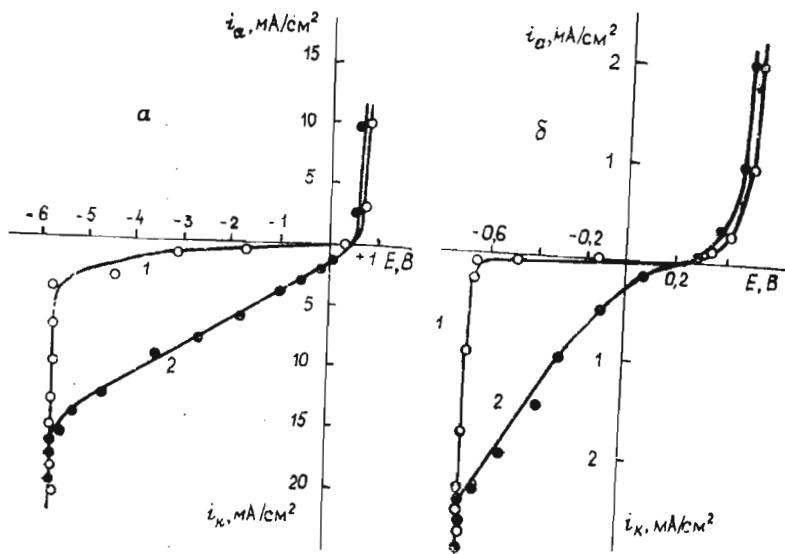


Рис. 1.15. Поляризационные кривые селена в 2 М  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (а) и в 2 М  $\text{KHSeO}_3$  при  $\text{pH } 7$  (б) в темноте (кривые 1) и при освещении (кривые 2) лампой накаливания. Температура 90°C. Электрод сравнения НКЭ при комнатной температуре [120]

На основе анализа кинетических зависимостей сделан вывод, что процесс протекает в две стадии: первая соответствует образованию элементарного селена, вторая — восстановлению  $\text{SeO}_3^{2-}$  непосредственно до  $\text{Se}^{2-}$ . Показано, что в интервале температур 40—80°C при концентрации  $\text{NaOH}$  0,5—2,5 М и катодной плотности тока 250—1250  $\text{A}/\text{m}^2$  процесс проходит в диффузионно-кинетическом режиме. В начале электролиза раствор окрашивается в красный цвет, а затем постепенно обесцвечивается, и к концу процесса на дно ячейки оседают кристаллы селенида натрия.

Ш. Д. Осман-Заде и А. Т. Ваграмян [120] изучили влияние освещения на восстановление селенистой кислоты на селеновом

электроде. В качестве рабочего электрода они использовали платиновый электрод, покрытый слоем электролитического селена толщиной до 10 мкм (рис. 1.15).

Опыты проводили при повышенной температуре (90°C) во избежание образования аморфного селена.

Из рисунка видно, что катодное осаждение селена сопровождается значительно более высокой поляризацией, чем анодное разство-

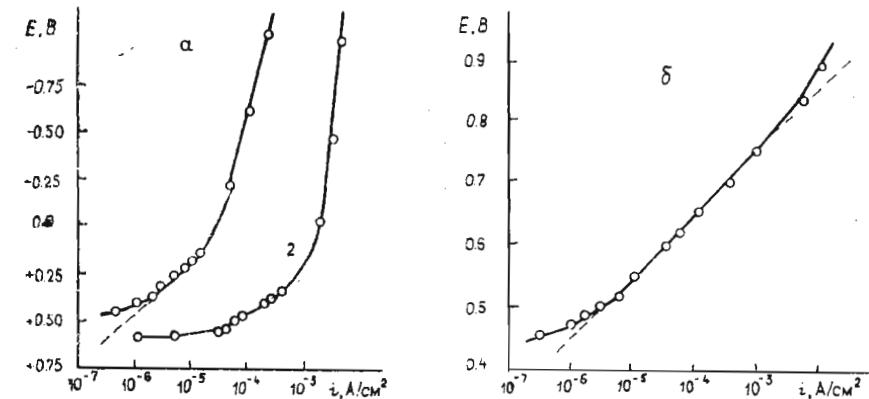


Рис. 1.16. Катодная (а) и анодная (б) поляризационные кривые селенового электрода в 2 М  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  при 90°C. 1 — в темноте; 2 — при освещении [120]

рение, причем освещение почти не влияет на анодную поляризацию, но сильно снижает катодную. Следовательно, селен, осаждающийся при электролизе, обладает проводимостью *p*-типа [48]. Так как в катодной реакции участвуют свободные электроны, то освещение, являющееся источником свободных электронов, понижает величину катодной поляризации. Небольшое уменьшение анодной поляризации, вероятно, связано с падением омического сопротивления слоя селена под действием света.

В темноте торможение катодной реакции проявляется даже при низких плотностях тока  $10^{-5}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  (рис. 1.16, а). При значительных катодных поляризациях наступает пробой, и потенциал в дальнейшем почти не зависит от плотности тока (см. рис. 1.15). Потенциал пробоя зависит от состава электролита: в 2 М  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  он равен  $-5,7$  В, а в 2 М  $\text{KHSeO}_3$   $-0,7$  В.

Анодное растворение селена протекает с выходом по току, близким к 100 %. Анодная кривая подчиняется тафелевской зависимости (рис. 1.16, б) с коэффициентом наклона  $\sim 0,11$  В. Токи обмена селеновых электролов в селенистокислых электролитах, найденные

экстраполяцией тафелевской прямой на нулевое перенапряжение, достигают  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Низкая величина тока обмена также обусловлена полупроводниковыми свойствами селена.

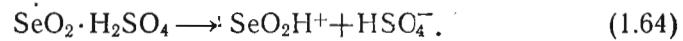
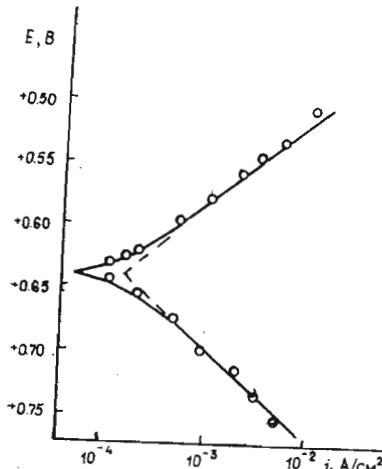
В сильноакислых электролитах (840 г/л  $\text{SeO}_2$  в 9М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) полупроводниковые свойства селена проявляются в значительно меньшей степени [121]. Катодное восстановление селена из сильноакислых электролитов сопровождается сравнительно небольшой поляризацией. При освещении поляризация снижается, но не сильно, что обусловлено, скорее всего, уменьшением омического сопротивления селена, так как действие света на катодную и анодную поляризации приблизительно одинаково.

Поляризационные кривые анодного растворения и катодного осаждения селена в сильноакислом электролите (рис. 1.17) при небольших плотностях тока ( $10^{-4}$ — $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>) подчиняются тафелевской зависимости с коэффициентом наклона, равным  $\sim 0,07$  В. Ток обмена, найденный по пересечению тафелевских участков анодной и катодной кривых, равен  $1,4 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>.

Различие в поведении селена в сильноакислых [121] и слабоакислых или нейтральных [120] электролитах не связано с изменением свойств селена, поскольку осадок, полученный в сильноакислом электролите, будучи перенесен в слабоакислый или нейтральный электролит, проявляет все свойства, обусловленные низкой концентрацией свободных электронов в поверхностном слое селена. Поэтому было предположено, что свободные электроны, участвующие в катодном процессе, в сильноакислом электролите в достаточном количестве генерируются на поверхности электрода, например, в результате растворения селена с образованием  $\text{SeSO}_3$ .

Рис. 1.17. Поляризационные кривые катодного осаждения и анодного растворения селена в электролите состава: 840 г/л  $\text{SeO}_2$  в 9М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 90°C [121]

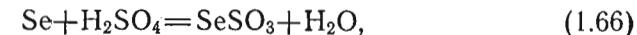
Э. И. Пацаускас с соавт. [122] исследовали восстановление диоксида селена, растворенного в концентрированной серной кислоте (95,9 %), на катоде из платины, железа, меди и свинца. Диоксид селена в концентрированной серной кислоте находится в виде комплекса  $\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , который частично диссоциирован:



Восстановление диоксида селена протекает с образованием элементарного селена:



но выход по току незначителен вследствие растворения части выделяющегося селена в серной кислоте:



а также протекания побочных процессов — выделения водорода и восстановления серной кислоты. Выход селена по току зависит от природы катода. При высоких плотностях тока некоторую роль играет восстановление триоксида серы — селена:



На свинцовом катоде этот процесс протекает с высоким выходом по току [123].

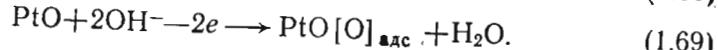
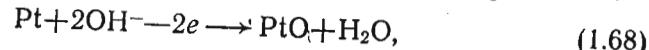
Окисление селенит-иона до селенат-иона, как известно, термодинамически возможно, хотя кинетически этот процесс весьма затруднен. Известно [7], что окисление четырехвалентного селена наблюдается лишь при температуре выше 200°C и давлении кислорода 20 атм.

Анодное окисление селена (IV) до селена (VI) для определения оптимальных условий препаративного получения селеновой кислоты и ее натриевой соли методом электролиза проводилось в работах [124—126]. Т. Н. Грейвер и Т. А. Козыревой [127] подробно изучено анодное окисление селенит-иона на нержавеющей стали (Х18Н9Т) и на других электродах в бикарбонатном растворе с разделением и без разделения электродных пространств. Показано, что с повышением анодной плотности тока от 20 до 100 мА/см<sup>2</sup> выход по току окисления селена (IV) уменьшается с 45—50 до 20 %. Дальнейшее увеличение плотности тока не влияет на процесс окисления селена, и доминирующим становится выделение кислорода. При замене материала анода на никель, свинец, губчатое железо, губчатый никель, перенапряжения на которых меньше, чем на стали, выход по току окисления селена (IV) сохраняется на уровне 15—20 %. При разделении катодного и анодного пространства диафрагмой окисление селена (IV) до селена (VI) практически не наблюдается. Все исследования по окислению селена (IV) в основном проводились в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах.

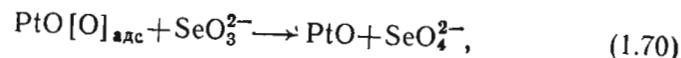
В связи с разработкой электрохимических методов переработки медеэлектролитных шламов большой интерес представляет изучение анодного поведения селенит-иона в щелочных растворах. Проанализировано электрохимическое поведение четырехвалентного селена на различных электродах в растворах гидроксидов лития, натрия, калия [128]. На вольт-амперной кривой платинового электрода в щелочном растворе в присутствии селенит-иона наблюдается смещение потенциала выделения молекулярного кислорода примерно на 200 мВ в положительную сторону, и на полярограмме имеется ярко выраженный максимум тока. С увеличением концентрации селена (IV) высота предельного тока возрастает прямолинейно.

На электродах из никеля и нержавеющей стали на анодной поляризационной кривой не наблюдается каких-либо электрохимических процессов, кроме выделения кислорода. Окисление селенит-иона только на платине из всех исследованных материалов, видимо, можно объяснить весьма значительным перенапряжением кислорода на ней, а также участием активного атомарного кислорода, адсорбированного на поверхности электрода. Заметное смещение потенциала выделения кислорода в положительную сторону в присутствии селенит-иона можно объяснить образованием новых оксидных пленок платины или специфической адсорбцией селенит-иона на поверхности электрода. Подобное смещение потенциала выделения кислорода замечено ранее при окислении сероводорода на платиновом электроде.

По данным [129, 130], на поверхности платинового электрода при анодной поляризации могут образовываться оксидные пленки  $\text{Pt}_x\text{O}_y$ , атомарный кислород адсорбируется согласно реакциям:



Затем атомарный кислород, адсорбированный на поверхности платины, участвует в окислении селенит-иона:



Обработкой анодных поляризационных кривых температурно-кинетическим методом рассчитана энергия активации, значения которой равны 21–31,9 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионно-кинетическом режиме поляризации.

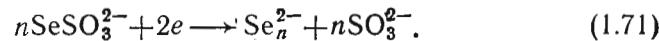
Анодное окисление селена (IV) существенно зависит от природы катиона щелочного металла. На поляризационных кривых в

растворе гидроксида лития волна окисления селенит-иона выражена очень слабо, из-за чего трудно определить величину предельного тока. Волна окисления селена (IV) в растворах гидроксидов натрия и калия наиболее четкая и смешена в более отрицательную сторону. Скорость окисления селенит-иона возрастает в ряду  $\text{LiOH}-\text{NaOH}-\text{KOH}$ . Такое влияние природы щелочи объясняется различной величиной ионных радиусов катионов, определяющих активность гидроксид-ионов, которые непосредственно участвуют в реакции окисления селена (IV). Из этого закономерно вытекает, что предельные токи окисления четырехвалентного селена находятся в пропорциональной зависимости от величины ионного радиуса катионов.

На высоту тока окисления селена (IV) существенно влияет концентрация гидроксид-иона. В области 3–5 М растворов гидроксида натрия и 6–8 М растворов гидроксида калия имеется максимум на кривой зависимости предельного тока от концентрации щелочи. Это связано с максимальной степенью диссоциации щелочей и увеличением активности гидроксид-ионов, что проявляется повышением удельной электропроводности в указанных областях концентрации. Из-за слабого окисления селенит-иона, о котором говорилось выше, в растворе гидроксида лития не удалось получить четкую зависимость скорости окисления от концентрации гидроксид-ионов. Окисление селенит-иона усиливается с повышением температуры. Полученные результаты подтверждены при проведении электролиза, т. е. на платиновом электроде окисление селенит-иона протекает с заметной скоростью.

### Селеносульфат-ион

В работе [131] изучено электрохимическое поведение селеносульфат-иона в щелочных растворах на различных твердых электродах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Показано, что в отличие от селенит- и селенат-ионов селеносульфат-ион катодно восстанавливается до потенциала выделения водорода с образованием поли- и моноселенид-ионов:



При этом на электродные процессы существенно влияет материал электрода. На свинцовом, серебряном и медном электродах при катодной поляризации, как и в случае порошкового селена, наблюдается образование промежуточного продукта — селенидов металлов.

Анодное поведение селеносульфат-иона также зависит от материала электрода. Как показывают результаты поляризационных кривых, на нержавеющей стали селеносульфат не окисляется, а на платиновом электроде (рис. 1.18) наблюдается четко выраженная

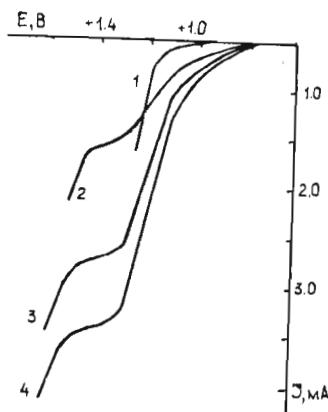


Рис. 1.18. Анодные поляризационные кривые платинового электрода в 1 М растворе гидроксида натрия в присутствии селеносульфат-ионов,  $M$ : 1 — 0; 2 — 2,39; 3 — 5,38; 4 — 7,18

волна окисления  $\text{SeSO}_3^{2-}$ -иона. В случае медного и свинцового электродов на поверхности образуется черный осадок соответствующих селенидов за счет взаимодействия ионов металла с селеносульфат-ионом.

## 1.5. ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### Электровыделение и электрорафинирование

Электрохимические процессы могут найти и находят применение для извлечения селена, для разделения селена и теллура, для освобождения концентрированной серной кислоты от примесей селена, для электрорафинирования селена и т. п.

Денис и Коллер [132] исследовали окисление селенистой кислоты в селеновую с целью получения чистой селеновой кислоты. Этот процесс нашел промышленное применение [4].

Согласно японскому патенту [133], электролизом расплавленного селена при 250—450°C с двумя платиновыми электродами при плотности тока 600  $\text{mA}/\text{см}^2$  и напряжении 200 В можно рафинировать селен, поскольку примеси в ходе электролиза накапливаются вблизи электродов. Так, при электролизе селена чистотой 99,99% получают селен 99,999 %.

Электролиз спиртовых растворов хлоридов селена и теллура

используют для рафинирования этих металлов [134]. Однако рафинирование селена протекает хуже, чем теллура [135]. При рафинировании полностью отделяются свинец, серебро и ртуть, но ряд других примесей (железо, медь, магний, кремний, теллур и сера) в осадках селена остается.

В схеме переработки селенсодержащих полупродуктов свинцового производства с комплексным извлечением селена, теллура, кадмия и таллия предложено [136] цементировать селен цинковой пылью при 70—80°C из кислого раствора. Извлечение селена из раствора близко к 100 %.

Согласно [137], селен, содержащийся в анодном шламе медеэлектролитного производства, после перевода в раствор (обжиг с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , выщелачивание водой, насыщение  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при +75°C, фильтрование, подщелачивание до  $\text{pH } 8\text{--}9$ ) извлекают электролизом. Анолит — раствор  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Катод — из графита, железа, меди, титана, алюминия или сплавов. Напряжение на ванне 1,5—12 В, температура 38°C.

Различие потенциалов восстановления  $\text{Se} (\text{IV})$  и  $\text{Te} (\text{IV})$  предложено использовать [138, 139] для их разделения. Из растворов, содержащих 10 %  $\text{NaOH}$  и 20 %  $\text{NaCl}$  при 15—20°C и плотности тока до 3  $\text{mA}/\text{см}^2$ , селен не осаждается. В этих условиях высаживают теллур. Затем раствор нейтрализуют соляной кислотой и при плотности тока 0,07—0,15  $\text{A}/\text{см}^2$  осаждают селен. В полученном таким способом электролитическом селене теллур не обнаруживается даже спектральным методом.

Электровосстановлением соединений селена в концентрированной серной кислоте, а именно  $\text{SeO}_2$  в виде  $\text{SeO}_2\text{H}^+$  [52] и  $\text{SeSO}_3$  [123], можно количественно выделить селен из серной кислоты. Для этих процессов свинец наиболее подходящий катодный материал, так как выход по току процессов выделения на нем селена выше, чем на других металлах, и он более стоек в этих условиях.

Эти способы проверены в опытно-промышленных установках по переработке медеэлектролитного шлама.

Селен из шлама различными способами переводят в щелочной раствор в четырехвалентной форме, а затем электрохимическим методом, т. е. цементацией алюминиевым порошком, восстанавливают до селенид-иона, из которого аэрацией извлекают элементарный селен [3, 6, 7, 21].

### Электроосаждение селена

Металлическая модификация селена, обладающая полупроводниковыми свойствами и чувствительностью к свету, широко применяется в производстве выпрямителей и фотоэлементов. Поэтому

электроосаждение селена привлекает внимание и изучается довольно интенсивно.

Из обзора ранних работ [101, 140] по электроосаждению селена установлено, что в большинстве случаев осадки селена получаются восстановлением кислых и щелочных растворов четырехвалентного селена. Мюллер [141] показал, что при восстановлении селенитов при комнатной температуре осаждается красный аморфный селен, пленка которого покрывает катод, изолирует его и ток резко уменьшается. Поэтому для количественного выделения селена его нужно осаждать совместно с другими металлами, образующими с ним сплав с хорошей проводимостью. Попытки получить осадки селена электролизом селеновой кислоты были безуспешными [141]. Выделение селена окислением селенидов упоминается в [140], а также в патенте Блума [142], посвященном получению селенового покрытия в производстве выпрямителей. Электролиз раствора ведется при повышенных температурах и плотности тока  $10 \text{ A/cm}^2$ . Так как электролит не агрессивен, то можно осаждать селен на многих металлах.

Селла [143] выделил осадки селена восстановлением селенистой кислоты на платиновом катоде при разных температурах и установил, что температура определяет качество осадка. В интервале температур от 0 до  $+50^\circ\text{C}$  получаются порошкообразные осадки красного селена; между  $+50$  и  $+60^\circ\text{C}$  — стекловатые, темные, красно-коричневые; между  $+60$  и  $+70^\circ\text{C}$  — стекловатые, голубовато-серые; выше  $+70$  до  $+100^\circ\text{C}$  — металлические матово-серые осадки селена.

Хиппель и Блум [144] обстоятельно исследовали электроосаждение селена из кислых растворов селенистой кислоты. Если селен осаждать при комнатной температуре на платиновом катоде при низких плотностях тока, т. е. в отсутствие выделения водорода, то процесс в темноте прекращается при образовании слоя аморфного селена, толщиной около  $5 \cdot 10^{-6}$  мм. При сильном освещении осаждение продолжается до образования слоя толщиной  $\sim 1,2 \cdot 10^{-4}$  мм. При более высоком потенциале восстановление  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  сопровождается разрядом ионов водорода и осадок селена разрушается. При повышении температуры до  $55^\circ\text{C}$  начинается выделение осадка металлического селена. На слое металлического селена и при комнатной температуре осаждается металлический селен, но в местах повреждения слоя нарастает слой аморфного селена. Максимальная скорость образования зародышей металлического селена в слое аморфного наблюдается при температуре  $90^\circ\text{C}$ . Поэтому для получения осадков металлического селена нужно выполнить три условия: наличие в электролите катионов  $\text{H}_3\text{SeC}_3^+$  (кислая среда).

ионы водорода не должны разряжаться и температура должна быть близкой к оптимальной для образования зародышей металлического селена. Опыты по оптимизации режима электролиза показали, что наилучшими являются следующие условия: температура  $100^\circ\text{C}$ ; состав электролита — насыщенный раствор  $\text{SeO}_2$  в 9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В этих условиях при плотности тока  $0,2 \text{ A/cm}^2$  осаждение селена не сопровождается разрядом ионов водорода и выход по току близок к 100 %. При более высокой концентрации кислоты выход падает из-за растворения селена в кислоте.

Состав католита стабилизируется, если использовать сelenо-графитовый анод. Установлено, что селен окисляется на аноде в селенистую кислоту, причем выход по току при плотностях тока до  $0,3 \text{ A/cm}^2$  достаточно высок (83 % при  $0,04 \text{ A/cm}^2$  и 41 % при  $0,3 \text{ A/cm}^2$ ). Вторым продуктом является кислород.

Структура осадка зависит от температуры, плотности тока, природы и концентрации кислоты, металла подложки и структуры его поверхности. Из стандартного раствора ( $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) при  $100^\circ\text{C}$  получаются бархатно-черные осадки, в которых кристаллы селена ориентированы параллельно гексагональной оси кристалла, т. е. в направлении высокой электропроводности.

Е. А. Шугам [145] исследовала рентгенографически структуру осадков селена, выделенных электроосаждением из кислых и щелочных растворов. Слои, полученные из сильноокислого раствора (10 М), имеют явно выраженную текстуру с плоскостью 1012, причем текстура осадка не зависит от плотности тока в интервале  $0,01$ — $0,2 \text{ A/cm}^2$ . Слои селена из щелочных растворов не обладают явно выраженной текстурой; они состоят из порошкообразного гексагонального селена.

Грэм с соавт. [146] пытались осадить электролизом аморфный селен, пригодный для ксерографии. Толстые осадки аморфного селена удалось получить из электролита, содержащего 350 г/л  $\text{SeO}_2$  и 1 г/л лаурилсульфата натрия (смачивателя) при плотности тока  $0,5$ — $2 \text{ mA/cm}^2$  при  $20$ — $40^\circ\text{C}$ , но эти осадки по электрическим свойствам для ксерографии оказались непригодными.

Абраков и Бигелис [101, 147, 148] всесторонне исследовали электроосаждение селена и теллура. Детально изучены условия осаждения селена гексагональной и аморфной модификации из кислых растворов и их полупроводниковые свойства. Показано, что состояние поверхности селенового электрода существенно влияет как на электрохимическое поведение, так и на полупроводниковые свойства гальванических покрытий из этого элемента.

По данным [147, 148], черные и красные осадки аморфного селена можно получить при комнатной температуре из селенистокис-

лых электролитов в интервале pH от  $-1$  до  $+2$  на электродах из нержавеющей стали, отполированных до зеркального блеска и запасивированных анодно или в горячей 5—10 % азотной кислоте. Из сильнокислых электролитов (1—3 М  $H_2SeO_3$ , 8—10 М  $H_2SeO_4$ ) при плотности тока 0,5—1,5  $mA/cm^2$  осаждается черный аморфный селен, из умеренноокислых растворов (1 М  $H_2SeO_4$ , pH 1,3) при  $i_k=0,5-20\text{ mA}/cm^2$  получаются красные селеновые покрытия, темнеющие с увеличением времени осаждения.

При электролизе спиртовых уксуснокислых и этиленгликолевых растворов, содержащих  $SeCl_4$ , на катоде при температурах 45—60°C осаждается селен кристаллической модификации, а при более высоких температурах электроосаждение не происходит [149]. При комнатной температуре осаждается аморфный селен. Выход по току селена не превышает 15 %, а при наличии в электролите 10 % ароматических углеводородов выход по току возрастает до 27 % [149].

### Электроосаждение сплавов селена

Некоторые сплавы селена также обладают полупроводниковыми свойствами и закономерности получения электролитических покрытий из сплавов селена с другими металлами исследованы в ряде работ.

Гобрехт с соавт. [150] выделили осадки селенидов кадмия и серебра при электролизе с одним катодом и двумя анодами, в качестве катода используют подложку из металла, покрытого сплавом, при этом металл входит в сплав с селеном. Один из двух анодов изготовлен из серебра или кадмия, а другой — из смеси селена с графитом (электропроводная добавка). Ионы серебра (или кадмия) и селенистая кислота, возникающие при окислении анодов, разряжаются на катоде и образуют сплав. Анодные токи регулируются отдельно. Так можно получить сплав со стехиометрическим или нестехиометрическим составом. Метод позволяет модифицировать слой сплава третьим металлом. Осадки получаются гомогенными, микрокристаллическими и прочно сцепленными.

В работе [151] выделены осадки селенида серебра восстановлением диоксида селена на серебряном катоде в гальваностатическом режиме. Осаждающийся селен реагирует с серебром с образованием селенида серебра. При плотности тока не выше 0,05  $mA/cm^2$  осаждение селена из 0,01 М раствора  $SeO_2$  в 1 М  $H_2SO_4$  длительно осуществляется при почти постоянном потенциале близи  $+0,3\text{ В}$  (НВЭ). Если же плотность тока поднять выше 0,05  $mA/cm^2$ , то спустя некоторое время потенциал катода резко уменьшается приблизительно до 0 или  $-0,05\text{ В}$ . Чем выше плот-

ность тока, тем раньше наступает этот скачок потенциала. Предполагается, что скорость определяющей является стадия диффузии серебра в слой селена с образованием селенида серебра. При высокой плотности тока скорость диффузии серебра в селене становится недостаточной и катод покрывается аморфным селеном. Одновременно выделяется водород. В 1 М растворе  $SeO_2$  в чистой воде это явление наблюдается при плотности тока 0,5  $mA/cm^2$  и выше. Селенид серебра, образующийся при низких плотностях тока, обладает орторомбической структурой. Выход по току равен 100 %.

Э. И. Пацаускас с соавт. [152] показали, что осадки селенидов серебра разного состава (от  $Ag_{0,13}Se$  до  $Ag_{4,4}Se$ ) можно получить электролизом растворов, содержащих одновременно и селенистую кислоту и соль серебра. На поляризационных кривых, полученных гальваностатическим или потенциостатическим методом, в общем случае имеется несколько участков с предельными токами, которые отвечают осаждению серебра, селенида серебра и одновременному осаждению сплава, селена и разряду ионов водорода.

В работах [153, 154] изучены условия электрохимического восстановления селенистой кислоты с азотнокислым свинцом в кислой среде на катодах платиновом, никелевом, из стали-3 и нержавеющей стали (1Х1Н18Т). Показано, что катодное осаждение сплава зависит от соотношения компонентов в электролите. На платиновом электроде получены доброкачественные зеркально блестящие осадки толщиной до 30 мкм, состава от почти чистого элементарного селена до  $Pb_{0,2}Se$ . Из электролита, содержащего 10 ммоль/л  $Pb(NO_3)_2$  и 90 ммоль/л  $H_2SeO_3$ , на никелевой подложке при  $t=20^\circ C$  и  $i_k=5-10\text{ mA}/cm^2$  выделены осадки состава  $Pb_{0,03}Se$  толщиной до 10 мкм. С увеличением концентрации  $Pb(NO_3)_2$  в растворе состав осадка приближается к стехиометрическому составу селенида свинца  $PbSe$ , однако осадок становится рыхлым, плохо сцепленным с основой. Освещение катода ускоряет электроосаждение осадка почти в два раза. Однако с повышением содержания свинца в осадке эффект освещения исчезает.

Для совместного электроосаждения селена с золотом применялись растворы с четыреххлористым оловом и селенистой кислотой, pH которых не превышает 2,5 [155]. Компактные осадки получены из подкисленного до 1 н.  $HNO_3$  раствора, содержащего 1 ммоль/л  $H_2SeO_3$  и 100 ммоль/л  $SnCl_4$ , при катодной плотности тока от 5 до 20  $mA/cm^2$ . Состав осадка на платиновой подложке от  $Sn_{1,2}Se$  до  $Sn_{3,2}Se$ , на никелевой от  $Sn_{5,3}Se$  до  $Sn_{22,6}Se$ .

Имеются работы по получению сплавов селена с другими металлами: с хромом [108], кадмием [150, 156, 157], цинком [158], индием [159], медью [160], а также с марганцем, сурьмой и теллуром [161].

## Использование селена в батареях и элементах

В последнее время селен стал применяться как катодный материал в химических источниках тока благодаря своим относительно высоким удельным характеристикам.

Морехауз и Гликсман [162] исследовали разрядные характеристики электрода, приготовленного из диоксида селена в смеси с ацетиленовой сажей (10 %), в 30 % растворе NaOH, насыщенном  $ZnO \cdot SeO_2$ .

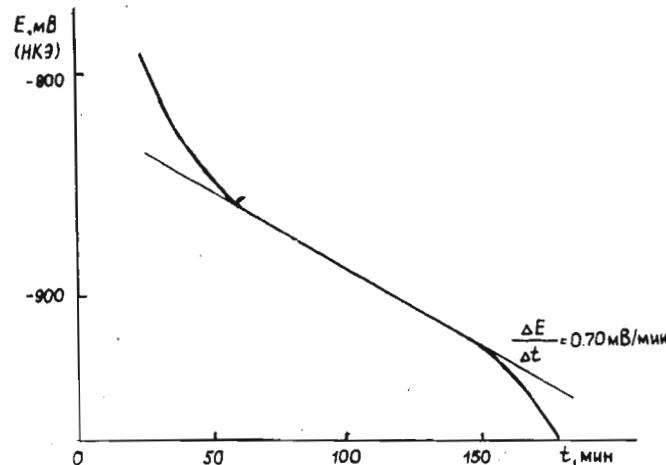


Рис. 1.19. Разрядная кривая пористого селен-никелевого электрода (диаметр 12 мм), содержащего 33,3% Se, в 1 M NaOH при силе тока 130 mA. Температура 25°C [163]

Риба [163] изучал работу пористого селен-никелевого электрода, приготовленного прессованием смеси порошков никеля и селена. Содержание селена в электроде составляло 16,7 или 33,3 мас. %. Электролит — 1 или 0,5 M NaOH.

На рис. 1.19 показана разрядная кривая электрода с содержанием селена 33,3 % в 1 M NaOH при токе 130 mA. Видно, что кривая содержит прямолинейную среднюю часть, наклон которой ( $\Delta E/\Delta t$ ) пропорционален квадрату силы тока. Кулонометрически установлено, что в растворении одного атома селена участвует в среднем 1,2 электрона. Замечено, что в ходе электролиза раствор окрашивается. Отсюда следует, что продуктами являются ионы  $HSe^-$ ,  $Se^{2-}$  и полиселениды.

Удельная энергия пары селен — литий равна 1210 Вт·ч/кг [164]. Этую систему, кроме того, изучали в высокотемпературном варианте, что, в свою очередь, позволяет рассчитывать на отбор больших мощностей.

В системе Li—Se электролитом служит расплав эвтектики  $LiF + LiCl + LiI$ . Рабочая температура 365°C. При этой температуре оба электродных материала — литий и селен — находятся в расплавленном состоянии. Элемент развивает ЭДС 2,1 В. Реальная удельная энергия оценивается в 220—230 Вт·ч/кг, а удельная мощность — в 600—1000 Вт/кг. Так как жидкий селен обладает высоким удельным сопротивлением, то характеристика лабораторного макета оказалась неудовлетворительной: при коротком замыкании развивается только 1 A/cm<sup>2</sup> (такой же элемент с теллуровым катодом дает 8—10 A/cm<sup>2</sup>). Если в селен погрузить железную сетку (20 % от веса селена), то разрядные характеристики существенно улучшаются. Так как конструкция элемента с тремя соприкасающимися жидкостями (литий, электролит и селен) сложна, то предложено прессовать в горячем виде пасту из смеси порошков электролита и алюмината лития (1 : 1). Такой пастовый электролит при рабочей температуре элемента остается механически стабильным, но сопротивление его в 2—4 раза больше жидкого.

Разрабатываются элементы с твердым электролитом, в которых в качестве катодного материала наряду с теллуром используется селен [165]. Заметный прогресс в этом направлении намечается в связи с исследованием двойных солей, обладающих более высокой электропроводностью, чем простые соли. Так,  $RbAg_4I_5$  имеет удельную электропроводность при 25°C 0,24  $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ , тогда как удельная электропроводность простых солей находится на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-5}$   $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Так как переносчиком тока в таких электролитах являются ионы  $Ag^+$ , то в качестве анода всегда применяют серебро. Элемент  $Ag|RbAg_4I_5|Se$  развивает невысокую ЭДС (0,265 В), но он чрезвычайно компактен и позволяет разряжать с относительно высокими плотностями тока, достигающими до 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Для увеличения рабочей поверхности катода его изготавливают не из чистого селена, а из смеси селена с твердым электролитом. Внутреннее сопротивление элемента равно 1 Ом при комнатной температуре. Преимущество элементов с твердыми электролитами заключается в широком интервале рабочих температур. В случае элемента с селеновым электродом верхний предел лежит около 200°C.

## 1.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Как было уже отмечено, селен и теллур образуют большое количество соединений со многими элементами Периодической таблицы Д. И. Менделеева (см. табл. 1.1), называющимися халькогенидами [3, 7]. Электрохимическое поведение халькогенидов металлов исследовано относительно мало. В литературе имеются данные об электрохимии ряда селенидов и теллуридов металлов в кислых и щелочных растворах.

Таблица 1.7. Рассчитанные стандартные редокс-потенциалы некоторых селенидов и теллуридов. В [7, 166]

Электрод	Электродная реакция	Se	Te
Кислые растворы			
$\text{H}_2\text{X}/\text{X}^0$	$\text{X}^0 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}$	-0,13	-0,46
$\text{H}_2\text{XO}_3/\text{X}^0$	$\text{H}_2\text{XO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{X}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74	+0,61
$\text{X}^0, \text{Ag}^+/Ag_2\text{X}$	$\text{X}^0 + 2\text{Ag}^+ + 2e \rightleftharpoons Ag_2\text{X}$	+1,06	+1,02
$\text{H}_2\text{X}, \text{Ag}^0/Ag_2\text{X}$	$Ag_2\text{X} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X} + 2\text{Ag}$	-0,38	-0,68
$\text{X}^0, \text{Pb}^{2+}/\text{PbX}$	$\text{X}^0 + \text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{PbX}$	+0,40	+0,23
$\text{H}_2\text{X}, \text{Pb}^0/\text{PbX}$	$\text{PbX} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X} + \text{Pb}$	-0,64	-0,82
Щелочные растворы			
$\text{XO}_3^{2-}/\text{X}^0$	$\text{XO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons \text{X}^0 + 6\text{OH}^-$	-0,34	-0,41
$\text{XO}_3^{2-}, \text{Ag}_2\text{O}/Ag_2\text{X}$	$\text{XO}_3^{2-} + \text{Ag}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons Ag_2\text{X} + 8\text{OH}^-$	-0,02	-0,09
$\text{X}^{2-}, \text{Ag}^0/Ag_2\text{X}$	$Ag_2\text{X} + 2e \rightleftharpoons \text{X}^{2-} + 2\text{Ag}^0$	-0,93	-1,12
$\text{XO}_3^{2-}, \text{Pb}(\text{OH})_2/\text{PbX}$	$\text{XO}_3^{2-} + \text{Pb}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{PbX} + 8\text{OH}^-$	-0,29	-0,39
$\text{X}^{2-}, \text{Pb}/\text{PbX}$	$\text{PbX} + 2e \rightleftharpoons \text{X}^{2-} + \text{Pb}$	-1,20	-1,26
$\text{XO}_3^{2-}, \text{Pd}(\text{OH})_2/\text{PdX}$	$\text{XO}_3^{2-} + \text{Pd}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{PdX} + 8\text{OH}^-$	-0,19	Не рассч.
$\text{X}^{2-}, \text{Pd}/\text{PdX}$	$\text{PdX} + 2e \rightleftharpoons \text{X}^{2-} + \text{Pd}$	-1,02	*

Известно, что многие халькогениды металлов — полупроводники с высоким электрическим сопротивлением, поэтому в большинстве случаев изучается их электрохимическое поведение в дисперсном состоянии и в специальных условиях.

В работах [7, 166] рассчитаны стандартные редокс-потенциалы халькогенидов ряда металлов в контакте с водными растворами (табл. 1.7).

Как видно из таблицы, величины рассчитанных стандартных

редокс-потенциалов халькогенидов серебра и меди, палладия и свинца в щелочной среде однозначно свидетельствуют о принципиальной возможности их анодного окисления до потенциала выделения кислорода ( $E_{O_2, H_2O/H^+}^0 = +0,40$  В). Катодное восстановление термодинамически возможно лишь в пределах устойчивости воды ( $E_{H_2O/H_2, OH^-}^0 = -0,83$  В). Поэтому его осуществление непосредственно связано с величиной перенапряжения выделения во-

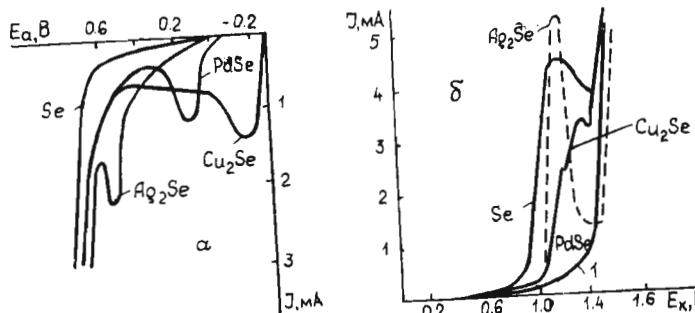


Рис. 1.20. Анондые (а) и катодные (б) поляризационные кривые порошков селена и селенидов в растворе едкого натра при температуре 25°C (кривая 1 снята на подложке из нерж. ст. IX18H10T без препарата)

дорода на электроде-токосборнике и металле, образующемся при восстановлении халькогенида.

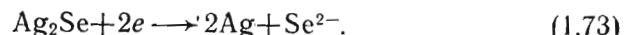
На анодных поляризационных кривых дисперсного селенида серебра на подложке из нержавеющей стали (1Х18Н10Т) в щелочных растворах (1—5 М) до потенциала выделения кислорода наблюдается ток окисления (рис. 1.20), возрастающий с увеличением навески [34, 167, 168]. С повышением температуры раствора, как известно, перенапряжение выделения кислорода уменьшается, и начиная с 65°С волна окисления селенида серебра до потенциала выделения кислорода не обнаруживается. Катодные кривые, снятые после предварительной анодной поляризации селенида серебра, имеют волны, отнесенные авторами к процессам восстановления  $\text{AgO}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ , образовавшихся в анодном цикле. На аноде окисление селенида серебра протекает по реакции



Предполагают, что выделяющийся кислород также может участвовать в окислении  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и окислять  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{AgO}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  до  $\text{SeO}_4^{2-}$ .

Формы анодных поляризационных кривых препаратов селенида серебра, полученных различными способами, существенно различаются между собой. Наиболее активен селенид серебра, синтезированный методом восстановления из раствора (гидрохимическим способом), а наименее активен — синтезированный термическим методом [167].

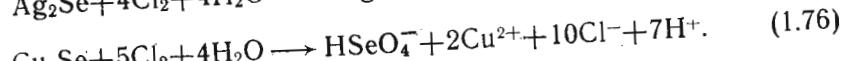
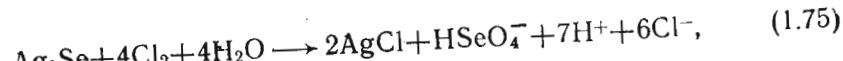
На катодных поляризационных кривых  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в щелочных растворах при  $E = \sim -0,9$  В наблюдается ярко выраженный максимум тока (см. рис. 1.20, б), высота которого также зависит от навески препарата и соответствует разложению селенида с образованием металлического серебра и селенид-иона по реакции



В соответствии с диаграммой  $E$ —pH потенциалы катодного разложения селенида серебра смещаются в анодную область с увеличением концентрации щелочи. Температурно-кинетическим методом рассчитаны экспериментальные значения энергии активации, катодного разложения  $\text{Ag}_2\text{Se}$  при различных перенапряжениях. Величина энергии активации указывает на то, что процесс протекает в диффузионно-кинетическом режиме и, как обычно в подобных случаях, переходит в диффузионную область при повышении перенапряжения.

Таким образом, исследование анодного и катодного поведения порошкового селенида серебра в щелочных растворах позволяет констатировать следующее: и анодное (с выделением селенид-иона в раствор и металлического серебра или оксида Ag (I) в твердую фазу), и катодное (с переходом селенид-иона в раствор и металлического серебра в твердую фазу) разложение селенида серебра происходит в первую очередь за счет непосредственного электрохимического окисления или восстановления частиц порошка на электроде. При достижении же потенциала выделения кислорода или водорода селенид серебра разлагается и за счет выделяющихся на электродах газов.

При анодной поляризации селенида серебра и селенида меди в растворе хлорида натрия происходит их окисление с образованием ионов шестивалентного селена [169]. При электролизе растворов поваренной соли выделяющийся на аноде хлор частично растворяется в электролите и гидролизуется с образованием хлорноватистой кислоты. Следовательно, в прианодном пространстве присутствуют активный хлор и хлорноватистая кислота, которые окисляют селениды металлов по реакциям:



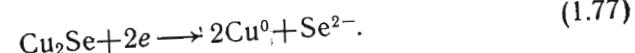
На основе полученных результатов предложен способ переработки селенсодержащих шламов электрохимического рафинирования меди.

В табл. 1.8 приведены стандартные редокс-потенциалы халькогенидов одновалентной меди для наиболее вероятных электродных реакций.

Таблица 1.8. Стандартные редокс-потенциалы селенидов и теллуридов меди (I), В [7, 166]

Электрод	Электродная реакция	Se	Te
Кислые растворы			
$\text{CuX}, \text{Cu}^+/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{CuX} + \text{Cu} + e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{X}$	+0,72	+0,80
$\text{X}^0, \text{Cu}^+/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{X}^0 + 2\text{Cu}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{X}$	+0,84	+0,81
$\text{CuX}, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{CuX} + \text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{X}$	+0,44	+0,48
$\text{X}^0, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{X}^0 + 2\text{Cu}^{2+} + 4e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{X}$	+0,50	+0,49
$\text{H}_2\text{X}, \text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{H}_2\text{X} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X} + 2\text{Cu}$	-0,43	-0,76
Щелочные растворы			
$\text{XO}_3^{2-}, \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{XO}_3^{2-} + \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{X} + 8\text{OH}^-$	-0,25	-0,30
$\text{XO}_3^{2-}, \text{CuO}/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{XO}_3^{2-} + \text{CuO} + 5\text{H}_2\text{O} + 8e \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{X} + 100\text{OH}^-$	-0,22	-0,26
$\text{X}^{2-}, \text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{X}$	$\text{Cu}_2\text{X} + 2e \rightleftharpoons \text{X}^{2-} + 2\text{Cu}^0$	-0,99	-1,20

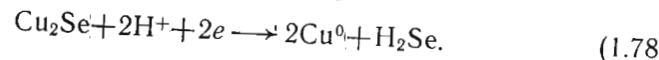
При катодной поляризации дисперсного селенида меди в щелочных растворах при потенциалах  $-0,8$  и  $-1,0$  В наблюдаетсяток восстановления (см. рис. 1.20) и продукты разложения являются элементарная медь и селенид-ион [170]. При этом раствор окрашивается в красный цвет за счет образования поли- и моноселенид-ионов:



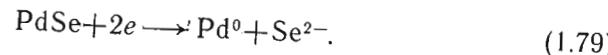
Рассчитанный стандартный потенциал данной реакции равен  $-0,99$  В и очень близок к опытному.

При анодной поляризации дисперсный селенид меди окисляется до потенциала выделения кислорода. Как показывают результаты химического и рентгенофазового анализа, продуктами электролиза при этом являются как элементарный селен, оксиды меди (I, II), так и селенит- и селенат-ионы.

В кислых растворах селенид одновалентной меди анодно разлагается с выделением  $\text{CuSe}$  (клокманит) и элементарного селена [171—173]. При катодной поляризации селенида меди образуется металлическая медь и сelenоводород [173]:

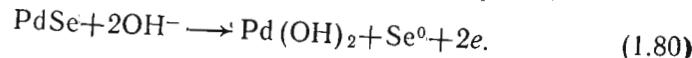


Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых и электролиза в гальванистических условиях показано [34, 174], что до потенциала выделения водорода ток восстановления дисперсного селенида палладия не наблюдается, хотя можно предположить протекание следующей реакции:



Водород на селениде палладия выделяется при значительно более положительном потенциале, чем на подложке из нержавеющей стали. Этот факт, а также отсутствие селенид-ионов в растворе свидетельствуют о том, что реакция восстановления селенида палладия (1.79) не происходит.

На анодных поляризационных кривых (см. рис. 1.20) селенида палладия наблюдается максимум тока до выделения кислорода, который, судя по потенциалам, можно отнести к реакции

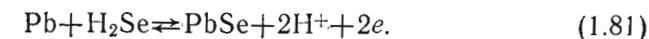


Высота максимума тока возрастает с увеличением концентрации щелочи и температуры раствора. При анодной обработке дисперсного селенида палладия на электроде из нержавеющей стали без разделения анодного и катодного пространства селен переходит в раствор в виде селенит- и селенат-ионов.

Согласно данным об электрохимическом поведении селена и селенидов серебра, меди, палладия в щелочных растворах, потенциалы анодного окисления в ряду  $\text{Cu}_2\text{Se}—\text{PdSe}—\text{Ag}_2\text{Se}—\text{Se}$  смещаются в положительную область. Продуктами являются селенит-, селенат-ионы, а также оксидные соединения металлов. Катодное восстановление селена и изученных селенидов в ряду  $\text{Se}—\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}—(\text{PdSe})$  протекает в области более отрицательных потенциалов. Из-за низкого перенапряжения выделения водорода в щелочных растворах на палладии и его селениде последний катодно практически не разлагается.

Электрохимическое поведение поликристаллического селенида свинца исследовано [30, 175] снятием катодных и анодных гальванических поляризационных кривых в хлоридных и перхлоратных растворах при различных значениях pH. Так, на поля-

ризационных кривых при потенциалах электрода  $-0,6 \div -0,7$  В наблюдается волна восстановления с образованием элементарного свинца и сelenоводорода по реакции:



В щелочных растворах волна восстановления выражается слабо, видимо, это объясняется пассивацией электрода.

При анодной поляризации в перхлоратных и хлоридных растворах селенид свинца практически независимо от pH среды при потенциалах  $-0,2 \div 0,3$  В окисляется с образованием элементарного селена. Однако с увеличением анодной плотности тока до  $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$  потенциал электрода в хлоридных растворах резко возрастает, достигая значения  $+0,4 \div 0,6$  В, при этом возможно окисление элементарного селена до его кислородсодержащих соединений  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Сдвиг потенциала связан с осаждением труднорастворимого хлорида свинца и пассивацией поверхности электрода.

При контакте элементарного селена с ртутным катодом, как было уже отмечено, образуется селенид ртути, потенциал разложения которого равен  $-0,82$  В [60, 61].

## 1.7. ЦЕМЕНТАЦИЯ СЕЛЕНА

Электрохимический процесс цементации, т. е. вытеснение одного элемента из раствора его соли другим, известен давно. Например, реакция вытеснения меди железом из раствора медного купороса была известна в XII веке. В настоящее время этот процесс широко применяется в технологических и химико-аналитических целях.

По литературным данным, селенит-ион в щелочных и кислых растворах восстанавливается различными металлами и амальгамиами металлов.

Так, в [176—178] изучена цементация селена (IV) амальгамой кадмия и цинка в различных средах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Показано, что селен (IV) восстанавливается амальгамой металлов, образуя селен и селенид ртути, а из аммиачных и карбонатных растворов селен (IV) практически не восстанавливается.

Более подробно исследована цементация селена (IV) амальгамой цинка [177, 178]. При этом селен (IV) восстанавливается количественно в солянокислом растворе. Снижение выхода селена по цинку наблюдается уже при использовании 0,1 н. соляной кислоты — это связано с выделением водорода. В начале процесса цементации селена (IV) выделяется красный осадок селена,

который постепенно превращается в черный. Установлено, что при небольшом содержании цинка в амальгаме продуктом цементации является в основном селенид ртути [177], если содержание цинка в амальгаме намного превышает количество, необходимое для восстановления селена, то продуктом является элементарный селен [178].

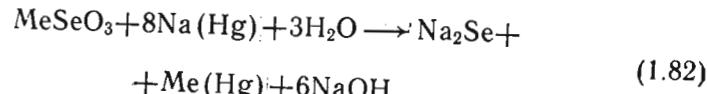
При концентрации соляной кислоты выше 2 н. продуктом цементации будет и селеноводород, доля образования которого растет с повышением кислотности. Скорость цементации селена (IV) возрастает с увеличением концентрации кислоты и температуры раствора. Зависимость скорости процесса цементации от исходной концентрации селена (IV) в растворе выражается прямой и, следовательно, описывается уравнением первого порядка.

По данным [177], в реакции цементации селена (IV) в концентрированных солянокислых растворах может участвовать и ртуть. Об этом свидетельствует высокий выход селена по цинку, достигающий 237,0 %.

В сернокислых растворах, как и солянокислых, селен (IV) восстанавливается амальгамой цинка, но с выходом не выше 100 %, поскольку ртуть не участвует в процессе цементации.

В хлоридно-аммиачных растворах селен (IV) восстанавливается амальгамой цинка с образованием селенида цинка. Протекание каких-либо побочных реакций (выделение водорода, элементарного селена и др.) практически не наблюдается. В карбонатных растворах селен (IV) в отличие от теллура (IV) не восстанавливается. В этой связи метод цементации амальгамой цинка в содовых растворах применяют для разделения селена и теллура [178].

Как показали исследования [19], селен (IV) восстанавливается амальгамой натрия по реакции



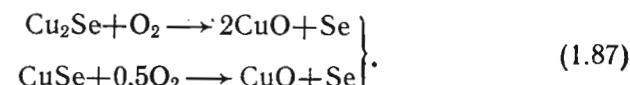
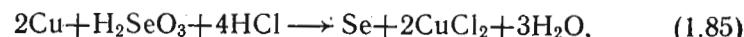
В работах [3, 19, 21, 178, 179—185] изучена цементация селена (IV) различными металлами из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов и определен состав полученных продуктов. Один из эффективных методов извлечения редких элементов, в частности селена (IV), — цементация медью. По данным [180], в осадках, полученных после цементации селена и теллура медью из сернокислых растворов, селен и теллур находятся в элементарной форме, а по результатам [181] — в виде селенида и теллурида одновалентной меди. В [179] детально исследована цементация се-

лена (IV) из кислых растворов на медной пластинке и определен состав полученных продуктов. Установлено, что в сернокислых и азотнокислых растворах при цементации селенистой кислоты медью образуется смесь селенидов одно- и двухвалентной меди, а в солянокислых растворах — смесь элементарного селена с селенидом меди. Кроме того, состав осадка, полученного в солянокислых растворах, сильно зависит от концентрации кислоты.

В сернокислом растворе наблюдается прямолинейная зависимость между количеством израсходованной меди и остаточным содержанием селена (IV) в растворе. Цементация протекает по реакции [179]:



Цементация селена (IV) металлической медью в солянокислой среде происходит в несколько раз быстрее, чем в сернокислой. При этом в объеме жидкой фазы выпадает элементарный селен красной модификации, на поверхности меди выделяются селен и селениды меди, которые постепенно окисляются до элементарного селена по реакциям:



При цементации селена (IV) медью в азотнокислой среде, как и в сернокислой, селен выделяется в виде смеси селенидов одно- и двухвалентной меди, но при этом преобладает образование  $\text{CuSe}$  (в среднем 70 % молекул). К концу процесса восстановления селена (IV) начинается выделение оксидов азота, однако это происходит тогда, когда основная масса селена (свыше 90 %) уже находится в осадке.

По данным [3, 182], при цементации селена (IV) порошком меди степень извлечения селена возрастает с повышением температуры и концентрации серной кислоты. Цементация шестивалентного селена протекает с заметной скоростью при температуре около 100°C. При одновременном присутствии селена (IV) и теллура

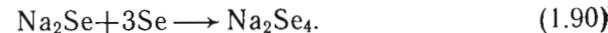
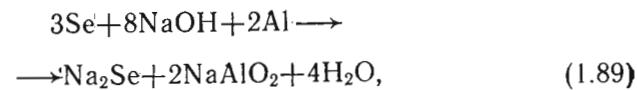
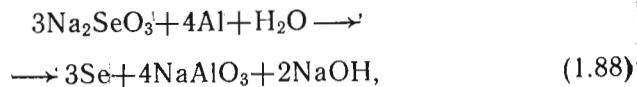
(IV) в растворе сначала идет процесс цементации теллура, только при снижении концентрации последнего происходит совместная цементация селена (IV) и теллура (IV).

В работе [183] изучена цементация селена (IV) металлическим железом из разбавленных селенсодержащих кислых растворов. Разница в величинах стандартных потенциалов системы  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}$  и  $\text{SeO}_3^{2-}-\text{Se}$ , составляющая  $\Delta E = 0,740 - (-0,440) = 1,080 \text{ В}$ , позволяет предположить протекание реакции цементации с большой скоростью.

Однако [183] восстановление селена (IV) металлическим железом протекает очень медленно как из сернокислых, так и из солянокислых растворов, что объясняется пассивацией поверхности цементатора. Процесс восстановления селена (IV) резко ускоряется при нагревании. При повышенных температурах селен начинает выделяться не только на поверхности металла, но и в объеме раствора за счет восстановления двухвалентным железом.

Селен (IV) из водного раствора восстанавливается цинком до металла, но скорость цементации слишком мала [181]; при интенсивном перемешивании раствора при температуре  $40^\circ\text{C}$  степень извлечения селена (IV) металлическим цинком за 2 ч составляет лишь 10,7 %.

Из щелочных растворов селен (IV) легко цементируется алюминиевым порошком [184, 185], и процесс его восстановления проходит стадийно:



Раствор при этом становится вишнево-красного цвета, характерного для полиселенид-иона. При избытке алюминия селен восстанавливается до моноселенид-иона. Цементация селена (IV) из щелочных растворов широко применяется при извлечении селена из медеэлектролитных шламов [3, 21].

В присутствии теллура (IV) в растворе цементация селена (IV) практически не происходит и алюминиевый порошок в основном расходуется на восстановление теллура (IV). При температурах до  $100^\circ\text{C}$  и нормальном давлении шестивалентный селен из щелочных растворов не цементируется порошком алюминия и другими восстановителями.

Для количественного определения селена из раствора широко применяются следующие электрохимические методы: полярография (вольтамперометрия), амперометрическое титрование, кулонометрия, потенциометрия. Эти методы отличаются повышенной чувствительностью, точностью и избирательностью по сравнению с классическими [11, 93, 186—201].

**Полярографический (вольтамперометрический) метод**

Селен на ртутно-капающем электроде проявляет электрохимическую активность. В принципе все эти данные могут использоваться для количественного определения селена из раствора. Полярографическое определение селена возможно на ртутном и на твердых электродах [11, 93, 198, 200, 201].

В работе [186] изучены условия полярографического определения селена на ртутно-капающем электроде в виде  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  на различных фонах и при разных pH. Разработан метод анализа селена в полиметаллических продуктах, содержащих от  $5 \cdot 10^{-5}$  до 5—6 % селена. Полярографическое определение ведется на фоне 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl} + 1 \text{ M } \text{NH}_4\text{OH}$ ; потенциал полуволны равен  $-0,90 \text{ В}$ . Прямая пропорциональная зависимость между высотами волн и концентрацией селена соблюдается от 0,02 до 200 мг/л.

Описаны [187, 188] полярографические методы определения малых количеств селена с электрохимическим концентрированием его соединений на стационарном ртутном капельном электроде. В. Ф. Тороповой с сотр. [189] изучена возможность применения окислительно-восстановительных реакций селена (IV) и теллура (IV) с ртутью для выделения элементарных селена и теллура на поверхности стационарного ртутного микроЗлектрода (СРМЭ) с последующим определением их при катодной поляризации. Авторами предложен метод определения селена и теллура, основанный на их предварительном концентрировании на СРМЭ по реакции между Se (IV) и Te (IV) с ртутью в кислых растворах, содержащих галогенид-ионы. Аналитическим сигналом является катодный пик, регистрируемый при электровосстановлении селена и теллура на щелочных фонах. В работе [190] разработан способ концентрирования селена на СРМЭ в виде  $\text{HgSe}$  на основе реакции между ртутью и селеносульфат-ионом ( $\text{SeSO}_3^{2-}$ ) с последующим катодным растворением  $\text{HgSe}$  на другом фоне и определением селена по величине катодного тока. Чувствительность  $10^{-3} \text{ мкг/мл}$  селена.

Известно несколько вариантов инверсионно-вольтамперометрического определения селена при его совместном электроосаждении с медью [191—194]. В качестве аналитических сигналов могут использоваться пики электроокисления как элементарного селена, так и соединений селена с медью и некоторыми другими металлами, а также ток восстановления селенида меди.

Исследованы [192] условия инверсионно-вольтамперометрического определения селена на графитовом электроде в азотнокислой среде. Обнаружены прямые волны восстановления селена (IV) и инверсионные анодные пики селена. На процесс разряда и ионизации селена сильное влияние оказывает медь (II) и ряд других элементов. Так, при введении ионов меди (II), в раствор, содержащий селен (IV), характер прямых и инверсионных полярограмм меняется. Волна восстановления селена становится более четкой, причем на фоне предельного тока наблюдается острый катодный пик.

В [191] изучено поведение селена (IV) на фоне  $0,5\text{ M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4 \cdot 10^{-3}\text{ M EDTA} + 1 \cdot 10^{-4}\% \text{ Cu (II)}$  методом инверсионной переменно-токовой вольтамперометрии. При  $\text{pH } 2,3$ ,  $E_{\text{n}} = -0,5\text{ V}$  (ХСЭ) возможно определение селена в интервале концентрации  $0,2\text{--}1,1\text{ mg/ml}$ .

Разработан [194] инверсионно-вольтамперометрический (ИВ) метод определения селена не только на индифферентных, но и на электроактивных электродах. В качестве электроактивных рабочих электродов использовались серебро и свинец. Зависимость максимального тока восстановления осадков селена в случае применения свинцовых и серебряных электродов от концентрации ионов селена (IV) в растворе носит линейный характер. Это позволяет использовать их для ИВ нахождения селена. При этом чувствительность анализа повышается.

В работе [193] проанализированы условия совместного определения селена и теллура методом ИВ на графитовом электроде и разработана методика их определения в меди высокой чистоты. Введение в  $1\text{ M}$  раствор соляной кислоты, содержащий ионы селена (IV), теллура (IV) и ионы меди (II), и совместное электроосаждение трех элементов приводит к появлению трех пиков, соответствующих окислению элементарной меди, селенида меди, теллура и теллурида меди. Зависимость максимальных токов от концентрации селена и теллура прямолинейна в интервале  $6 \cdot 10^{-8} \text{--} 4 \cdot 10^{-6}\text{ g-ион/l}$ .

Возможность определения микроколичеств селена и теллура методом ИВ с применением графитовых и платиновых электродов, а также условия концентрирования на этих электродах рассмотрены в [195, 196]. Селен может быть концентрирован на поверхности графитового электрода из растворов соляной кислоты при совместном электроосаждении с медью. В результате образуется селенид меди  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , а токи их окисления используются для определения микроконцентрации селена (IV) методом ИВ. По данным [197], электрохимически осажденный селенид меди растворяют в азотной кислоте и отделяют от меди, затем определение селена заканчивается фотометрическим или полярографическим методом.

### Амперометрический метод

Амперометрический метод — модификация полярографического метода анализа, основанная на пропорциональности между диффузионным током и концентрацией вещества. Этот метод более точен, чем полярографический, и в меньшей степени зависит от характеристик капилляра и индифферентного электролита. Кроме того, определяемое вещество не обязательно должно быть активным на электроде, вполне достаточно, если электроактивным является титрант или продукт реакции.

Для определения четырехвалентного селена широко применяется амперометрический метод, основанный на осаждении селена (IV) с различными реагентами и на способности его вступать в электрохимическую реакцию окисления-восстановления. Подробное описание этого метода приведено в монографии О. А. Сонгиной и В. А. Захарова [198].

Для амперометрического определения селена (IV) повсеместно используют реакцию взаимодействия селена (IV) с йодид-ионом, гидразином, аскорбиновой кислотой, а также с различными серосодержащими веществами.

Предложен [199] метод раздельного определения селена и теллура при совместном их присутствии. В его основе — использование различной реакционной способности йода по отношению к элементарным селену и теллуру в бикарбонатной среде. Титрование проводили амперометрически с платиновым индикаторным электродом при потенциале  $+0,1\text{ V}$  (НКЭ).

### Кулонометрический метод

В основу кулонометрического метода положен закон Фарадея, устанавливающий связь между массой электропревращенного вещества и количеством электричества:

$$m = Qq, \quad (1.91)$$

где  $Q$  — количество электричества, А·ч;  $q$  — электрохимический эквивалент выделяемого вещества, г/(А·ч).

Основными условиями проведения кулонометрического анализа являются [200, 201]: протекание электропревращения анализируемого вещества практически со 100 % выходом по току и наличие надежного способа определения момента завершения процесса электрохимической реакции, а также точное измерение количества электричества, прошедшего через ячейку до момента завершения контролируемой реакции.

В кулонометрическом анализе используют два общепринятых приема. Первый заключается в том, что потенциал рабочего электрода поддерживается постоянно, при этом потенциале на электроде не должны протекать другие вторичные реакции. Количество электричества, требуемое для электрохимического превращения анализируемого вещества, измеряют кулонометром или интегрированием кривой ток — время. Суть второго приема состоит в том, что через анализируемый раствор пропускают постоянный ток в гальванических условиях до тех пор, пока индикаторный электрод не укажет на завершение реакции. Количество электричества, необходимое для полного превращения анализируемого вещества, рассчитывается по величине тока и времени его пропускания. Оба приема с различными сочетаниями и видоизменениями широко применяются для определения селена, а также теллура.

Необходимая аппаратура, ячейки и электроды для прямой и косвенной кулонометрии подробно описаны П. К. Агасяном и Т. К. Хамракуловым [200].

Изучено электрохимическое поведение селена (IV) на различных фонах и предложена методика количественного определения его субстехиометрическим кулонометрическим методом на платиновом и графитовом электродах [202]. Присутствие меди (II) в анализируемом растворе улучшает результаты количественного определения селена (IV) в интервале концентрации  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  моль/л. Медь способствует последующему электровыделению селена плотным слоем и количественному анодному его растворению при постоянной силе тока. По скачку потенциала рассчитывают содержание селена.

В работах [203—205] предлагаются прямое кулонометрическое титрование селена (IV) генерированными на электроде ионами. Разработано кулонометрическое титрование селена (IV) генерированным йодид-ионом на графитовом электроде [203]. Для определения конечной точки использовалась амперометрия с двумя Pt-поляризованными электродами при  $\Delta E=0,1$  В. Авторами [204] селен (IV) определяется генерированными на аноде ионами гипо-

бромида с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Л. Б. Агасян с сотр. [205] показали возможность кулонометрического определения селена (IV), а также теллура (IV) электрогенерированным титаном (III) с применением различных электродов (платина, золото, графит и вольфрам). Найдены оптимальные условия генерации титана (III):  $H_2SO_4 \geq 12$  н., температура 70°C, концентрация титана (IV) 0,1 М. На платиновом, золотом и вольфрамовом электродах при плотности тока 0,5—10 мА/см<sup>2</sup> выход по току колеблется от 98 до 100 %. Индикация конечной точки титрования (КТТ) осуществляется потенциометрически или амперометрически (с двумя поляризованными электродами). Чувствительность метода  $\sim 10^{-5}$  М.

Существует метод косвенного кулонометрического определения селена. Предлагается метод определения селена (IV), основанный на титровании йода, выделившегося под действием  $SeO_3^{2-}$ , электрорегенерированным оловом (II) с потенцио- или амперометрической индикацией конечной точки [206]. А. Б. Агасяном с сотр. [207] разработан метод косвенного кулонометрического определения малых количеств селена (IV) и теллура (IV) с применением раствора  $KMnO_4$ , стандартизация которого и оттитровывание избытка осуществляются генерированным железом (II). В качестве методов индикации конечной точки титрования использовали потенциометрию при  $i=0$  (по максимуму скачка  $\Delta E/\Delta t$ ) и амперометрию с двумя поляризованными платиновыми электродами ( $\Delta E=50$  мВ). Генерирование железа (II) на платиновом электроде проводилось при  $i=5$  мА.

### Потенциометрический метод

Для количественного определения селена также применяется потенциометрический метод. Показано [208, 209], что электрод из селенида меди (I) пригоден как ионоселективный электрод для селективного потенциометрического анализа четырехвалентного и шестивалентного селена в растворах. В [210] предлагается потенциометрическое определение селена (IV) при  $i=0$  и потенциометрия под током ( $i \sim 3$ —4 мА) с одним поляризованным платиновым электродом и двумя поляризованными электродами (Pt — анод, графит — катод).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 257 с.

2. Букетов Е. А., Малышев В. П. Извлечение селена и теллура из медеэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука, 1969. 204 с.
3. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г., Косовер В. М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
4. Юхтанов Д. И. Производство селена и теллура. М.: Металлургия, 1955. 96 с.
5. Кинджаков П. С., Коршунов Б. Г., Феодоров П. И. и др. Химия и технология элементов. М.: Высшая школа, 1976. Ч. 3. 320 с.
6. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1968. 339 с.
7. Букетов Е. А., Угорец М. З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука, 1975. 326 с.
8. Рябчиков Д. И., Назаренко П. И. // Успехи химии. 1964. Т. 33. С. 108.
9. Сонгина О. А. Редкие металлы. М.: Металлургиздат, 1964. 368 с.
10. Оболончик В. А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 296 с.
11. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 248 с.
12. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
13. Андреевский А. И. и др. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 21. С. 321.
14. Gattow G., Heinrich G. // Z. anorg. allgem. chem. 1962. Bd. 317, N 3—4. S. 245.
15. Auerbach R. V. // Kolloid Z. 1958. Bd. 157, N 2. S. 156.
16. Korös E. u. a. // Ann. Univ. Scient. Budapest. See. Chem. 1960. Bd. 2. S. 221; РЖХим. 1961. № 13. С. 99.
17. Караев З. Ш., Насибов И. О. и др. // Азерб. хим. журн. 1962. № 1. С. 124.
18. Усенова З. М., Ерденбаева М. И. // Тр. ин-та хим. наук АН КазССР. 1964. Т. 12. С. 172.
19. Драгавцева Н. А., Усенова З. М., Ерденбаева М. И. // Журн. анал. хим. 1963. Т. 18, № 6. С. 773.
20. Остробород М. Д., Грейвер Т. И., Беленький А. М., Косовер В. М. // Изв. вузов СССР. Цветная металлургия. 1966. № 6. С. 97.
21. Сошикова Л. А., Купченко М. М. // Переработка медеэлектролитных шламов. М.: Металлургия, 1978. С. 200.
22. Полукаров А. Н., Смирнов В. И. // Бюл. Цветная металлургия. 1959. Т. 141, № 16. С. 35.
23. Полукаров А. Н., Смирнов В. И. // Цветные металлы. 1959. № 1. С. 71.
24. Тищенко А. А., Смирнов В. И. // Изв. вузов СССР. Цветная металлургия. 1962. Т. 3. С. 49.
25. Букетов Е. А., Малышев В. П. // Бюл. Цветная металлургия. 1963. № 21. С. 39.
26. А. с. 158416 СССР / Е. А. Букетов, В. П. Малышев. Опубл. в Б. и. 1963. № 21.
27. А. с. 193076 СССР / Е. А. Букетов, М. З. Угорец и др. Опубл. в Б. и. 1968. № 27.
28. Угорец М. З. Исследование по автоклавному способу извлечения селена и теллура из медеэлектролитных шламов: Дис. ... канд. техн. наук. Алма-Ата, 1964. 150 с.
29. Орлов А. М., Борбат В. Ф., Ферберг М. В. // Цветные металлы. 1963. № 3. С. 81.
30. Огородников Ю. И., Пономарева Е. И. // Электровыщелачивание халькогенидных материалов. Алма-Ата: Наука, 1983. 176 с.
31. А. с. 496963 СССР / М. З. Угорец, А. И. Костиков, Е. А. Букетов и др. Опубл. в Б. и. 1977. № 35.
32. А. с. 471806 СССР / Е. А. Букетов, М. З. Угорец и др. Опубл. в Б. и. 1977. № 35.
33. Букетов Е. А., Угорец М. З., Баевов А. и др. // Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1981. С. 352.
34. Угорец М. З., Баевов А., Семина О. И. // Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1985. Т. 4. С. 52.
35. Latimer W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution. N. Y. 1952. 420 p.
36. Pourbaix M. Atlas d'équilibres electrochimiques à 25°C. Paris. 1963. 554 p.
37. De Bethune A. J., Loud N. A. Encyclopedia of Electrochemistry. N. Y. 1964. 740 p.
38. Хомутов Н. Е. // Итоги науки и техники. Сер. электрохимия. М., 1966. Т. 1. С. 7.
39. Schott H. F., Swift E. H., Iost D. M. // J. Am. Soc. 1928. V. 50. P. 721.
40. Осман-Заде Ш. Д., Ваграмян А. Т. // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 85.
41. Козьмин Ю. А., Шульгин Л. П., Давыдов Е. В. // Сб. научных трудов Всесоюз. научно-исслед. горнометаллургического ин-та цветн. мет. 1970. № 21. С. 87.
42. Невский О. Б., Герасимов А. Д., Дьячкова Н. Н. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 624.
43. Bodewig F. G., Plambeck J. A. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 618.
44. Volmer M., Moll W. // Z. phys. Chem. 1932. Bd. A 161. S. 401.
45. Carter S. R., Butler J. A. V., James F. // J. chem. Soc. 1926. P. 936.
46. Audubert R., Rouleau J. // J. chim. phys. 1934. V. 31. P. 553.
47. Barton V. P. // Phys. Rev. 1924. V. 23 (2). P. 338.
48. Pittman R. W. // J. chem. Soc. 1953. P. 855.
49. Gobrecht H., Kuhnke R., Tausend A. // Z. Electrochem. 1959. Bd. 63. S. 541.
50. Lingane J. J., Niedrach L. W. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 4115.
51. Торопова В. Ф., Медведева Л. Н., Поляков Ю. Н. // Исследования по электрохимии, магнетохимии и электрохимическим методам анализа. Казанский ун-т, 1970. Вып. 3. С. 12.
52. Торопова В. Ф. // Журн. анал. хим. 1956. Т. 2. С. 599.
53. Schwaer L., Suchy K. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1935. V. 7. P. 25.
54. West Ph. W., Dean J., Breda E. J. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1948. V. 13. P. 1.
55. Lingane J. J., Niedrach L. W. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 196.
56. Desmukh G. S., Asthana O. P. // Naturwiss. 1964. Bd. 48. S. 477.
57. Christian G. D., Knoblock E. C., Purdy W. C. // Analyst. Chem. 1963. V. 35. P. 1128.
58. Lal S., Srivastava S. N. // Z. phys. Chem. 1967. Bd. 236. S. 326.
59. Micka K. // Advances in Polarography. L.: Pergamon Press, 1960. P. 1182.
60. Дубинина Л. К. // Химия и технология халькогенов и халькогенидов: Тез. докл. I Всесоюз. совещания. Караганда, 1978. С. 177.
61. Киреева Е. П., Дубинина Л. К. // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 1. С. 52.
62. Дубинина Л. К., Гладышев В. П. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. 1980. Т. 23, № 5. С. 523.
63. Brdicka R., Wiesner K. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1947. V. 12. P. 138.
64. Hans W., M. von Stackelberg // Z. Electrochem. 1950. Bd. 54. S. 62.
65. Быков И. Е., Зелянская А. И. // Изв. Вост. фил. АН СССР. 1957. № 2. С. 47.
66. Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С. // Тр. ин-та металлургии УФАН СССР. 1957. № 1. С. 161.

67. Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С. // Там же. С. 155.
68. Быков И. Е., Зелянская А. И., Горшкова Л. С. // Там же. 1958. № 2. С. 275.
69. Dolezal J. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1956. Т. 21. Р. 251.
70. Jónás K. // Acta chim. Acad. Sei. Hungar. 1960. V. 25. Р. 379.
71. Сперанская Е. Ф. // Журн. анал. хим. 1962. Т. 17. С. 347.
72. Сперанская Е. Ф. // Там же. 1963. Т. 18. С. 9.
73. Алексеров А. И. // Азерб. хим. журн. 1963. № 1. С. 73.
74. Gladyshev V. P., Rozdestvenskaja Z. B. // Chem. Zvesti. 1963. V. 17. Р. 586.
75. Christian G. D., Knoblock E. C., Purdy W. C. // Analyt. chem. 1965. V. 37. Р. 425.
76. Кузнецов В. В., Садаков Г. А. // Журн. анал. хим. 1963. Т. 18. С. 1486.
77. Сперанская Е. Ф. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1450.
78. Norton E., Stoermer R. W., Medalia A. I. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. Р. 1827.
79. Шарипова Н. С., Сонгина О. А. // Тез. докл. III Всесоюз. совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С. 295.
80. Müller E., Nowakowski R. // Z. Elektrochem. 1905. Bd. II. S. 931.
81. Müller E., Nowakowski R. // Ber. 1905. Bd. 38. S. 3779.
82. Pochettino A. // Atti. Linc. 1909. V. 18 (5). Р. 544.
83. Каабак Л. В., Томилов А. П., Варшавский С. Л. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Менделеева. 1964. Т. 9, № 6. С. 700.
84. Гладышев В. П., Дубинина Л. К., Ковалева С. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1980. Т. 3, № 3. С. 259.
85. Hemptel, Weber M. G. // Z. f. anorg. chem. 1912. Bd. 77. S. 48.
86. Гладышев В. П. Гидриды р-элементов. Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1975. с. 84.
87. Каменев А. И., Лунев М. И., Агасян П. К. // Журн. анал. хим. 1977. Т. 32, № 3. С. 550—555.
88. Агасян П. К., Каменев А. И., Лунев М. И. // Rev. Roum. Chim. 1979. Т. 24, № 2. С. 319—324.
89. Becdelievre A. M., Becdelievre I., Barbier M. I. // J. Chim. phys. et phys. chim. biol. 1975. V. 72, N 12. Р. 1261.
90. Le Blanc M., Reichinstein D. // Z. Elektrochem. 1909. Bd. 15. S. 262.
91. Le Blanc M. // Z. Electrochem. 1905. Bd. 11. S. 813.
92. Le Blanc M. // Ibid. 1905. Bd. 12. S. 652.
93. Алексеров А. И. // Успехи химии. 1974. Т. 43, вып. 4. С. 585.
94. Гладышев В. П., Дубинина Л. К., Ковалева С. В., Хренкова Т. Н. // Химия и технология серы, селена и теллура: Тр. Химико-металлург. ин-та АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 28. С. 146.
95. Яницкий И. В., Анцута А. М. // Тр. АН ЛитССР. 1971. Сер. Б. № 4 (67). С. 21.
96. Басиков А., Баешова А. К., Угорец М. З., Букетов Е. А. // Журн. прикл. хим. 1980. № 9. С. 2122.
97. Баешова А. К., Баешов А. // Журн. прикл. хим. 1983. № 12. С. 2736.
98. Баешова А. К., Баешов А., Букетов Е. А. // Химические основы гидротермальных способов переработки материалов металлургической и химической промышленности. Караганда: Изд-во Карагандинского политехнического ин-та, 1984. С. 12.
99. Баешова А. К., Баешов А. // Деп. в ВИНИТИ. 25.01.83, № 398—83.
100. Баешова А. К., Баешов А., Фигуринайт И. В. // Деп. в КазНИИТИ. 26.05.86, № 1304—Ка.
101. Абраков О. А., Бигелис В. М. // Электроосаждение селена и теллура. Ташкент: ФАН, 1976. 96 с.
102. Даушева М. Р., Сонгина О. А. // Успехи химии. 1973. Т. 42, вып. 2. С. 323.
103. Галушкино В. П., Завгородняя Е. Ф. и др. // Журн. прикл. хим. 1961. Т. 34, вып. 8. С. 1819.
104. Дорош Т. П., Галушкино В. П. // Укр. хим. журн. 1961. Т. 27, № 5. С. 607.
105. Рустембеков К. Т. Исследование взаимодействия халькогенов с щелочными растворами методом ДТА: Дис. ... канд. хим. наук. Караганда, 1974. 146 с.
106. Gouy G. // Ann. Chim. Phys. 1903. V. 29. (7). Р. 145.
107. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
108. Усацев Д. Н., Ваграмян А. Т. // Журн. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 229.
109. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
110. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. 287 с.
111. Майрановский С. Г., Логинова Н. Ф., Титова И. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 223, № 1. С. 643.
112. Баешов А., Кожаков Б. Е., Букетов Е. А. // Там же. 1984. Т. 278, № 3. С. 646.
113. Астахова Р. К., Красиков Б. С. // Журн. прикл. хим. 1971. Т. 44, № 2. С. 363.
114. Баешов А., Кожаков Б. Е., Бейбитова А. Д. и др. // 37-th Meeting ISE. Vilnius, 1986. С. 28.
115. Антропов Л. И. // Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. 510 с.
116. Кожаков Б. Е., Баешов А., Букетов Е. А., Журинов М. Ж. // Электрохимия. 1985. № 4. С. 550.
117. Похвалитова Т. Г., Сперанская Е. Ф. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1967. № 10. С. 1079.
118. Козынин Ю. А., Давыдова Э. А. // Сб. научн. трудов Всесоюз. науч-исслед. горнометаллург. ин-та цветн. мет. 1970. № 21. С. 79.
119. Угорец М. З., Семина О. И., Пивоварова Л. С., Кдыргалиев Н. Н. // Журн. прикл. хим. 1979. Т. 52, № 8. С. 1755.
120. Осман-Заде Ш. Д., Ваграмян А. Т. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 249.
121. Осман-Заде Ш. Д., Ваграмян А. Т. // Там же. С. 393.
122. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Ринкявичене Э. П. // Тр. АН ЛитССР. 1966. Серия Б. № 3 (46). С. 45.
123. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Буйнявичене Г. И. // Тр. АН ЛитССР. 1964. Серия Б. № 1. (36). С. 87.
124. Müller E. // Ber. 1903. Bd. 36. S. 4262.
125. Wanschot W., Wirzmueller A. // Z. anorg. chem. 1924. Bd. 140. S. 48.
126. Яницкий И. В., Иокунте А. А. // Тр. АН ЛитССР. 1967. Серия Б. № 3. С. 50.
127. Козырева Т. А., Грейвер Т. Н. // Журн. прикл. хим. 1982. Т. 55, № 9. С. 1999.
128. Баешова А. К., Баешов А., Букетов Е. А. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. 1985. № 2. С. 66.
129. Борисова Т. Н., Веселовская В. И. // Журн. физ. хим. 1953. Т. 37, № 8. С. 1195.
130. Розенталь К. И., Веселовский В. И. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111, № 3. С. 637.
131. Баешова А. К., Фигуринайт И. В., Баешов А., Журинов М. Ж. // Тез. докл. III Всесоюз. совещания по химии и технол. халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С. 315.

132. Dennis Z. W., Koller J. P. // J. Am. Soc. 1919. V. 41. P. 958.
133. Пат. 4303 Япония, 1957.
134. Алексперов А. И., Бабаева М. А. // Передовые методы хим. технологии и контроля производства. Ростов-на-Дону, 1964. С. 76.
135. Алексперов А. И., Бабаева Э. Э. // Азерб. хим. журн. 1966. № 5. С. 127.
136. Козловский М. Т., Зебрева А. И., Гладышев В. П. // Амальгамы и их применение. Алма-Ата: Наука, 1971. 304 с.
137. Пат. 3585115 США, 1971.
138. Алексперов А. И., Мирзоева А. А. // Азерб. хим. журн. 1962. № 1. С. 133.
139. Алексперов А. И., Мирзоева А. А. // Журн. прикл. хим., 1965. Т. 38. С. 555.
140. Gmelins M. // Handbuch der anorganischen Chemie, System Selen. 1953. N 10. S. 235.
141. Müller E. // Z. phys. Chem. 1922. Bd. 100. S. 346.
142. Пат. 2414438 США, 1947.
143. Sella G. // Ric. Sei. 1939. V. 10. P. 1143.
144. Von Hippel A., Bloom M. C. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1243.
145. Шугам Е. А. // Журн. физ. хим. 1956. Т. 30. С. 1732.
146. Graham A. K., Pinkerton H. L., Boyol H. J. // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. P. 651.
147. Абрагор О. А., Бигелис В. М. // Докл. УзССР. 1972. № 16. С. 28.
148. Абрагор О. А., Бигелис В. М. // Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 219.
149. Алексперов А. И., Навразова Ф. С. // Исслед. в области неорганической и физической химии. Баку: ЭЛМ, 1970. С. 327.
150. Gobrecht H., Liess H. D., Tausend A. // Ber. physik. chem. 1963. Bd. 67. S. 930.
151. De Becdelivre A. M., Amosse J., Barbier M. J. // Mat. res. bull. 1970. V. 5. P. 367.
152. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Ласавичене И. А. // Тр. АН ЛитССР. 1971. Серия Б. № 2(65). С. 61.
153. Анцутене И. И. Катодное соосаждение селена со свинцом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Вильнюс, 1982. 18 с.
154. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Анцутене И. И., Мицкявичюс Д. Л. // Химия и технология халькогенов и халькогенидов: Тез. докл. I Всесоюз. совещания. Караганда, 1978. С. 159.
155. Пацаускас Э. И., Ионайтене Л. В. // Химия и технология халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1982. С. 197.
156. Fischer P. // Z. Electrochem. 1923. Bd. 31. S. 286.
157. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Саударгайте А. И. // Тр. АН ЛитССР. 1969. Серия Б. № 4 (59). С. 75.
158. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Рисялис С. П. // Там же. 1971. № 3 (66). С. 85.
159. Мицкявичюс Д. Л., Пацаускас Э. М., Рушките Я. Ю. // Тез. III Всесоюз. совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С. 301.
160. Пацаускас Э. И., Яницкий И. В., Пилаускене В. А. // Тр. АН ЛитССР. 1967. Серия Б. № 4 (51). С. 11.
161. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. // Итоги науки и техники. Серия электрохимия. 1980. Т. 16. С. 3.
162. Morehouse C. K., Glikman R. // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 361.
163. Riba J.-P. // J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. 1971. V. 68. P. 485.
164. Cairns E. J., Shimotake H. // Science. 1969. V. 164. P. 1347.
165. Takahashi T., Yamamoto O. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117, № 1.
166. Наумов Г. В., Рыженко Б. Н., Ходаковский М. Л. Справочник термо-динамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
167. Костиков А. И., Угорец М. З., Баевшов А. // Химия и технол. серы, селена, теллура. Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 28. С. 65.
168. Нагуманов П. Н., Семина О. И., Баевшов А. // Химия и технол. халькогенов и халькогенидов: Тез. II Всесоюз. совещания. Караганда, 1982. С. 225.
169. Лайкин В. К. // Гидрохлорирование соединений редких металлов: Пр. ИМиО АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1971. С. 37.
170. Баевшова А. К., Баевшов А., Букетов Е. А. // Тез. докл. Республ. научно-практического семинара. Применение процессов поляризации и растворения порошков и суспензий в водных средах. Караганда, 1981. С. 26.
171. Грейвер Т. И., Зайцев Ю. А., Крылова М. С. // Цветные металлы. 1970. № 2. С. 10.
172. Макаров Г. В., Батракова Ю. Л., Насипкалиева Ш. К. // Журн. прикл. хим. 1980. Т. 53, № 7. С. 1542.
173. Клочко М. А., Миронова М. Е. // Журн. неорг. хим. 1957. Т. 2, № 9. С. 2235.
174. Баевшов А., Угорец М. З., Семина О. И., Нагуманов П. Н. // Журн. прикл. хим. 1984. Т. 57, № 7. С. 1520
175. Огородников Ю. И., Агапова Л. Я., Харьковская Л. А., Бикенеев А. М. // Комплексное использование минерального сырья. 1979. № 3. С. 24.
176. Сперанская Е. Ф., Козловский М. Т. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1959. № 1. С. 3.
177. Войлокова В. В., Сперанская Е. Ф. // Журн. неорг. хим. 1967. Т. 12, № 11. С. 3035.
178. Гладышев В. П., Козловский М. Т. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1963. № 5. С. 724.
179. Гаркун В. К., Кузин И. А. // Журн. прикл. хим. 1967. Т. 40, № 6. С. 1252.
180. Кабанова Л. М., Тепляков Б. В. // Цветные металлы. 1964. № 7. С. 14.
181. Менжулин Ю. И., Пономарева Е. И. // Тр. ИМиО АН КазССР. 1962. № 5. С. 19.
182. А. с. 126875 СССР / Т. И. Грейвер. Опубл. в Б. и. 1960.
183. Кузин И. А., Гаркун В. К. // Журн. прикл. хим. 1967. Т. 49. С. 1902.
184. А. с. 165309 СССР / М. Д. Остробород. Опубл. в Б. и. 1964. № 18.
185. Косовер В. М., Грейвер Т. Н. // Бюл. Цветная металлургия. 1972. № 12. С. 38.
186. Малахов В. В. // Зав. лаб. 1962. Т. 28, № 4. С. 408.
187. Пац Р. Г., Семочкина Т. В. // Там же 1967. Т. 33, № 12. С. 1491.
188. Каплан Б. Я., Резакова А. С. // Журн. анал. хим. 1966. Т. 21, № 9. С. 1268.
189. Торопова В. Ф., Поляков Ю. Н., Наумова Е. А. и др. // Там же. 1980. Т. 35, № 2. С. 296.
190. Торопова В. Ф., Поляков Ю. Н., Медведева Л. Н. и др. // Там же. 1972. Т. 27, № 10. С. 2041.
191. Ebhardt K., Umland F. // Z. anal. chem. 1982. Bd. 310. S. 406.
192. Крапивкина Т. А., Ройзенблат Е. М., Каламбет Г. А. // Зав. лаб. 1975. Т. 41, № 3. С. 263.
193. Нейман Е. Я., Долгополова Г. М. // Там же. № 5. С. 531.
194. Крапивкина Т. А., Ройзенблат Е. М., Каламбет Г. А. и др. // Журн. анал. хим. 1977. Т. 32, № 2. С. 293.
195. Brainina Ch. Z., Neiman E. Ya. // J. Electroanal. chem. 1973. V. 45. P. 247.
196. Нейман Е. Я., Трухачева Л. И. // Зав. лаб. 1972. Т. 38, № 11. С. 1058.

197. Золотарев Л. В., Коваленко П. Н. // Журн. анал. хим. 1964. Т. 19, № 6. С. 731.
198. Сонгина О. А., Захаров В. А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979. 303 с.
199. Захаров В. А., Сонгина О. А., Клюева В. И. // Зав. лаб. 1972. Т. 38, № 9. С. 1066.
200. Агасян П. К., Хамракулов Т. К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984. 167 с.
201. Зозуля А. П. Кулонометрический анализ. Л.: Химия, 1968. 160 с.
202. Хамракулов Т. К., Агасян П. К., Ильясова Д. А. // Журн. анал. хим. 1972. Т. 27, № 2. С. 399.
203. Агасян Л. Б., Агасян П. К., Николаева Е. Р. // Вестник МГУ. Сер. хим. 1966. Т. 21, № 5. С. 93.
204. Агасян Л. Б., Николаева Е. Р., Агасян П. К. // Там же. С. 96.
205. Агасян Л. Б., Николаева Е. Р., Агасян П. К. // Журн. анал. хим. 1967. Т. 22, № 6. С. 904.
206. Цзо Цзун-цизи, Ли-Ху-линь, Сунь Цзянь-цин // Acta chim. Sinica. 1964. V. 30, N 3. С. 301; РЖХим. 1965. 15Г106.
207. Агасян П. К., Денисова А. Н., Агасян Л. Б. и др. // Зав. лаб. 1968. Т. 34, № 2. С. 129.
208. Насипкашева Ш. К., Журинов М. Ж., Миркин В. А. // Тез. докл. III Всесоюз. совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С. 313.
209. А. с. 1226254 СССР / Е. А. Букетов, М. Ж. Журинов, Ш. К. Насипкашева. Опубл. в Б. и. 1986. № 15.
210. Агасян Л. Б., Николаева Е. Р., Агасян П. К. // Журн. анал. хим. 1966. Т. 21, № 12. С. 1470.

## ТЕЛЛУР

## 2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕЛЛУРЕ И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

## 2.1.1. Исторические сведения о теллуре и источниках его получения

Теллур был открыт почти два века назад. В 1782 г. венгерский химик Франц Иозеф Мюллер, изучая «белую золотую руду», предположил, что имеет дело с новым химическим элементом. И только через 16 лет Мартин Генрих Клапрот подтвердил открытие Мюllера и предложил для него название «теллур», что в переводе с греческого означает «земля». Позже установлено, что по своим химическим свойствам и условиям нахождения в природе теллур во многом сходен с селеном [1—3].

Теллур, как и селен, относится к группе рассеянных элементов и, так же как и селен, не образует самостоятельных месторождений, а входит как примесь в руды других металлов. В природе встречаются чистые теллуровые минералы, например гессит  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , алтант  $\text{PbTe}$ , колорадоит  $\text{HgTe}$  и сильвинит  $\text{AgAuTe}_4$  и др. В настоящее время известно более сорока видов минералов теллура. По последним данным, кларк теллура равен  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  [4]. Соотношение селена к теллуре в земной коре составляет примерно 100 : 1.

Теллур, как и селен, получают из медно-цинковых колчеданных и полиметаллических руд [5, 6]. В медно-цинковых колчеданных рудах, как правило, преобладает селен и отношение селена к теллуре в них колеблется в пределах 3 : 1  $\div$  2 : 1, а в полиметаллических — 1 : 1  $\div$  2.

В настоящее время теллур, как и селен, в основном извлекают из анодных шламов [6, 7], образующихся при электрохимическом рафинировании черновых металлов попутно с серебром и золотом, а также из шламов сорнокислотного, целлюлозно-бумажного производства и пылей свинцового производства [7].

Среднее содержание теллура в медеэлектролитных шламах зарубежных и отечественных медных заводов колеблется в пределах

0,42–3,83 % [6, 8]. В медеэлектролитном шламе теллур присутствует в элементарном состоянии и в виде теллуридов:  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{AuTe}_2$ ,  $\text{AgAuTe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

## **2.1.2. Физические и химические свойства теллура**

## *Физические свойства теллура*

По структуре внешних электронных слоев атомы теллура подобны атомам серы и селена. Атомы теллура в цепочках связаны, как и у селена, ковалентными связями.

Теллур — элемент шестой группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер 52, атомная масса 127,60. Серебристо-белое вещество с металлическим блеском, очень хрупкое и легко растирается в порошок. Электропроводность его мала — примерно в 100 000 раз меньше, чем у серебра, при освещении она немного увеличивается, но медленнее, чем в случае с селеном.

Теллур встречается в двух модификациях: кристаллической гексагональной и аморфной. Вопрос о том, что аморфный теллур представляет собой особую модификацию или же это просто мелкодисперсная форма кристаллического теллура, остается спорным до настоящего времени.

Существует много изотопов теллура, из них восемь (с массовыми числами 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 130) являются устойчивыми. Период полураспада радиоактивного теллура в зависимости от вида изотопа от 2 мин до 154 дней.

Теллур обладает термоэлектрическим свойством, а значение термоэлектродвижущей силы колеблется в интервале 300—600 мкВ/град.

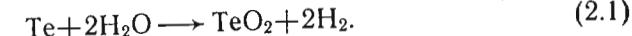
Теллур — полупроводник с различной проводимостью. Сопротивление теллура зависит от его чистоты, условий термической и химической обработки, а также от приложенного внешнего давления. В отличие от селена электрическое сопротивление его при обычных температурах не меняется под действием света. Влияние освещения становится заметным при низких температурах.

## *Химические свойства теллурита*

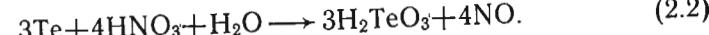
Теллур — аналог серы и селена, но в отличие от них обладает более выраженным металлическими свойствами. Он проявляет следующие степени окисления: 0( $\text{Te}$ ),  $-1(\text{Na}_2\text{Te}_2)$ ,  $-2(\text{H}_2\text{Te})$ .

$+2(\text{TeO})$ ,  $+4(\text{TeO}_2)$ ,  $+6(\text{TeO}_3)$ . В большинстве своих соединений валентность его равна в основном  $-2$ ,  $+4$ ,  $+6$ , обладает окислительными и восстановительными свойствами.

Свежеосажденный порошок теллура при комнатной температуре реагирует с водой:

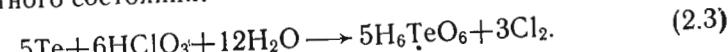


Соляная и разбавленная серная кислоты на теллур не действуют, а разбавленная азотная кислота окисляет его до теллуростойкой кислоты:

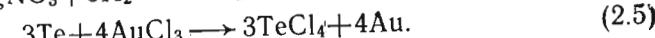


Теллуровая кислота образуется при окислении элементарного теллура и диоксида теллура различными водными окислителями. По аналогии с соответствующими кислотами серы и селена теллуровая кислота должна иметь формулу  $H_2TeO_4$ . Однако кислота, выделяемая из раствора в виде белого кристаллического вещества, имеет эмпирическую формулу  $H_6TeO_6$ . Ее можно также представить в виде  $Te(OH)_6$ . Рентгенографически установлено, что октаэдрические молекулы такого состава существуют в кристаллах. Данное вещество называется ортотеллуровой кислотой, которая при взаимодействии с сильными основаниями образует теллурат-ионы.

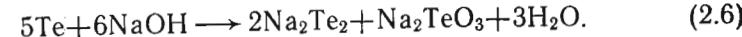
При взаимодействии с хлорноватой кислотой, пероксидом водорода и другими сильными окислителями теллур окисляется до шестивалентного состояния:



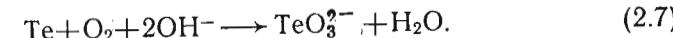
Водные растворы солей серебра и золота также окисляют теллур:



Для теллура реакция диспропорционирования менее характерна, чем для селена. Она протекает только при высоких концентрациях щелочи и при повышенных температурах с образованием дителлурида:



При аэрации теллура в щелочном растворе воздухом происходит его окисление:



Теллур образует соединение с водородом — теллурводород ( $H_2Te$ ).

Таблица 2.1. Теллуриды элементов в Периодической

Период	Группа			
	I	II	III	IV
1	H <sub>2</sub> Te			
2	Li <sub>2</sub> Te	BeTe		
3	Na <sub>2</sub> Te Na <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	MgTe	Al <sub>5</sub> Te Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	SiTe SiTe <sub>2</sub>
4	K <sub>2</sub> Te K <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> K <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	CaTe	ScTe <sub>3</sub> ScTe	TiTe <sub>2</sub> , TiTe <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> , TiTe, Ti <sub>2</sub> Te
4	Cu <sub>8</sub> Te Cu <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> CuTe Cu <sub>2-x</sub> Te Cu <sub>4-x</sub> Te	ZnTe	GaTe Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> GaTe <sub>3</sub>	GeTe
5		SrTe	YTe Y <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	ZrTe <sub>3</sub> , ZrTe <sub>2</sub> , ZrTe, Zr <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>
	Ag <sub>2</sub> Te	CdTe	In <sub>2</sub> Te, InTe, In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	SnTe
		BaTe	LaTe, LaTe <sub>3</sub> LaTe <sub>2</sub>	HfTe, Hf <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
6	AuTe <sub>3</sub> Au <sub>2</sub> Te Au <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	HgTe	Tl <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , TlTe, Tl <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> , Tl <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> , Tl <sub>5</sub> Te <sub>3</sub>	PbTe

соединение менее устойчивое, чем селеноводород. Теллурводород — бесцветный, ядовитый газ, является сильным восстановителем, получается при взаимодействии теллурида алюминия (Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) с водой или кислотами, а также восстановлением теллуритов или электролизом на катоде из теллура в сернокислых растворах. В воде теллурводород легко растворяется, но в растворе неустойчив, например при доступе воздуха происходит мгновенное разложение с выделением теллура.

На воздухе теллур устойчив, при нагревании сгорает с образованием диоксида теллура. Тонкодисперсный порошок теллура в

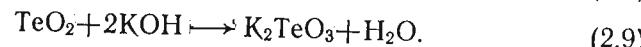
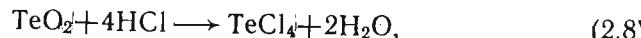
системе элементов Д. И. Менделеева

V	VI	VII	VIII		
TeN, Te <sub>3</sub> N <sub>4</sub>					
P <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					
VTe, V <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , VTe <sub>2</sub>	CrTe	MnTe MnTe <sub>2</sub>	FeTe FeTe <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	CoTe CoTe <sub>2</sub>	NiTe NiTe <sub>2</sub>
As <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					
NbTe <sub>0,18</sub> NbTe <sub>0,82</sub> NbTe <sub>2,33</sub> NbTe <sub>4,0</sub>	MoTe <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		RuTe <sub>3</sub>	Rh <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> RhTe <sub>3</sub> RhTe	PdTe <sub>3</sub> PdTe Pd <sub>2</sub> Te Pd <sub>4</sub> Te
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					
TaTe <sub>0,85</sub> TaTe <sub>1,2</sub> , TaTe <sub>3</sub>	WTe <sub>3</sub>		OsTe <sub>3</sub>	IrTe <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	PtTe <sub>3</sub> PtTe Pt <sub>2</sub> Te

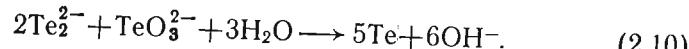
присутствии влаги окисляется уже при комнатной температуре. Существует несколько оксидов теллура: TeO, TeO<sub>2</sub>, TeO<sub>3</sub>, Te<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Диоксид теллура TeO<sub>2</sub> — белое кристаллическое вещество. Его ромбическая модификация, получающаяся при термическом разложении теллуростой и теллуровой кислот, хорошо растворяется в щелочи.

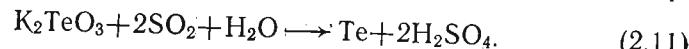
В отличие от серы и селена теллур обладает сильно выраженным амфотерными свойствами и в зависимости от среды ведет себя как катион или анион. Известны кислые и щелочные растворы диоксида теллура:



Теллурит-ион взаимодействует с теллурид-ионом с выделением элементарного теллура:



При воздействии сернистого ангидрида на растворы триоксида теллура или его солей теллур полностью осаждается в элементарном состоянии:



Теллуристая кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  — белый аморфный осадок, практически не растворяется в воде и при нагревании легко обезвоживается до образования  $\text{TeO}_2$ . Ее получают при подкислении растворов теллуритов щелочных металлов.

Триоксид теллура  $\text{TeO}_3$  имеет две модификации:  $\alpha$ -форма (желто-оранжевое твердое вещество) получается дегидратацией теллуровой кислоты при  $300\text{--}360^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -форма (сероватое твердое вещество) образуется при нагревании ортотеллуровой кислоты в присутствии серной кислоты при температуре  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ , менее активна, чем  $\alpha$ -форма.

Ортотеллуровая кислота  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — белое, кристаллическое вещество, хорошо растворяющееся в горячей воде, получается окислением Te и  $\text{TeO}_2$ . При ее нагревании образуется порошкообразная теллуровая кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ . Восстановливается соляной кислотой до теллуритной, сернистым газом и гидразином до элементарного теллура. Известны и другие соединения, например галогениды, нитраты, комплексные соединения и др. [9—11].

Теллур, обладая высокой химической активностью, образует ряд соединений с металлами — теллуриды (табл. 2.1) [12, 13]. Многие теллуриды, как и селениды, — полупроводники. Получение теллуридов аналогично получению селенидов.

### 2.1.3. Технология получения теллура

Медные и никелевые руды — источники получения теллура, как и селена. Теллур содержится в медно-никелевых рудах в пределах десяти тысячных долей процента, в природных минералах ассоциирован преимущественно с тяжелыми цветными и благородными металлами в форме теллуридов  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PdTe}_2$ ,  $\text{AuTe}$ ,  $\text{BiTe}_3$  и др. В процессе обжига руд при выплавке металлической меди основная часть теллура и селена остается в металлах. При электролитическом рафинировании черновой меди и никеля

селен и теллур наряду с драгоценными металлами — золотом и серебром — скапливаются в так называемом анодном (донном) шламе.

Теллур, как и селен, извлекают из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства и из пылей свинцового производства. Имеется несколько способов переработки шламов медеэлектролитных заводов в целях извлечения из них теллура. Разнообразие способов обусловлено особенностями химического и фазового состава шламов, а также содержанием сопутствующих элементов, в частности благородных.

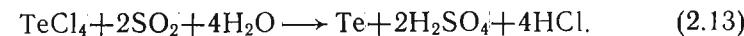
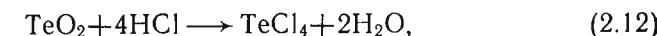
Технологические схемы извлечения теллура основаны на специфических свойствах самого элемента, его оксидов и образующихся кислот и солей.

В большинстве случаев теллур извлекают при плавке термически обработанного шлама на золотосеребряный сплав, используя для этого специальные содовые шлаки. Шлам при высоком содержании в нем теллура после термической обработки выщелачивают, после чего теллур переходит в раствор. Для выщелачивания применяют растворы серной кислоты и щелочи. Основная масса теллура (от 90 до 98 %) будет накапливаться в содовом шлаке в виде водно-растворимого теллурита натрия. Поэтому для перевода теллура в раствор содовый шлак подвергают выщелачиванию (водному). При нормальном выщелачивании в раствор переходит практически весь четырехвалентный теллур; получающиеся растворы содержат 40—75 г/л теллура. Одновременно с теллуром в раствор переходят селен и другие примеси. При выделении теллура из таких растворов происходит соосаждение примесей, что приводит к загрязнению теллура, поэтому операции выделения теллура из раствора предшествует очистка раствора от примесей.

В промышленной практике известно много способов восстановления теллура, наиболее распространен электролиз.

В настоящее время практически на всех заводах теллур извлекают электролизом из щелочных растворов теллурита натрия в ваннах ящичного типа с электродами из нержавеющей стали.

Теллур может быть получен из диоксида теллура при его растворении в соляной или серной кислоте и дальнейшем восстановлении сернистым газом:



Технология получения теллура и селена подробно описана А. А. Кудрявцевым [5], Е. А. Букетовым с сотр. [6], Л. А. Сошниковой [7], Т. Н. Грейвером с сотр. [8] и т. д.

## 2.1.4. Области применения теллура

Применение теллура ограничено из-за сравнительно небольших масштабов его производства, которое примерно в 6—8 раз меньше, чем производство селена. Теллур в основном используется в полупроводниковой технике, в приборостроении, в химической и металлургической промышленности.

В отличие от некоторых полупроводников, таких, как германий и кремний, теллур легко плавится и испаряется, поэтому из него без особых затруднений можно получать полупроводниковые пленки, необходимые в современной микроэлектронике. Следует отметить, что чистый теллур как полупроводник применяется мало, более распространены теллуриды металлов. Теллуриды висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  — основные материалы для термоэлектрических генераторов. Так, термоэлектрогенераторы, в которых использованы теллуриды висмута, свинца и сурьмы, работают в искусственных спутниках Земли, устройствах катодной защиты магистральных трубопроводов и навигационно-метеорологических установках. Теллурид кадмия  $\text{CdTe}$  употребляется для изготовления солнечных батарей, лазеров, фотосопротивлений счетчиков радиоактивных излучений, кроме того, он один из немногих полупроводников, в которых проявляется эффект Гана.

Срок службы изделий из свинца, содержащего теллур (химическая аппаратура со свинцовыми футеровками, свинцовые кабели), значительно увеличивается. Добавка теллура существенно улучшает качество стали, чугуна, олова и др. Небольшое количество теллура значительно повышает твердость, прочность и износостойчивость оловянистых баббитов.

В резиновой промышленности теллур, как и селен, используется при вулканизации каучука, а также в стекольной и керамической промышленности для получения красных и коричневых стекол, а также в качестве катализаторов при синтезе и переработке органических соединений. Некоторые его изотопы применяются в медицине для лечения щитовидной железы.

Предельная допустимая концентрация теллура в воздухе 0,01 мг/м<sup>3</sup> (теллур и его соединения, особенно теллурводород, ядовиты) [12].

## 2.2. СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В работах [14—17] и других справочных изданиях можно найти более или менее полный набор потенциалов теллура в водных растворах. Наиболее полная сводка потенциалов, укомплектованная дополнительными термодинамическими вычислениями, дана в монографии Пурбэ [15]. Большинство величин потенциалов тел-

Таблица 2.2. Стандартные потенциалы теллура в водных растворах

Полуреакция	Стан- дартический потенциал	Условия	Lит. источ- ник
			4
1	2	3	
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2e + 6\text{H}^+ = \text{Te}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,920		[15]
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2e + 3\text{H}^+ = \text{H}\text{TeO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,953		[15]
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2e + \text{H}^+ = \text{H}\text{TeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,631		[15]
$\text{H}\text{TeO}_4^- + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}\text{TeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,813		[15]
$\text{H}\text{TeO}_4^- + 2e + \text{H}^+ = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,584		[15]
$\text{TeO}_4^{2-} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,892		[15]
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2e + 2\text{H}^+ = \text{TeO}_{2(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,020		[15]
$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2e + 2\text{H}^+ = \text{TeO}_{2\cdot\text{aq}(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,854		[15]
$\text{H}\text{TeO}_4^- + 2e + 3\text{H}^+ = \text{TeO}_{2(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,202		[15]
$\text{H}\text{TeO}_4^- + 2e + 3\text{H}^+ = \text{TeO}_{2\cdot\text{aq}(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,036		[15]
$\text{TeO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ = \text{TeO}_{2(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,509		[15]
$\text{TeO}_4^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ = \text{TeO}_{2\cdot\text{aq}(\text{тв.})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,343		[15]
$\text{TeO}_{3(\text{тв.})} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{TeO}_{2(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}$	+1,020		[14]
$\text{TeO}_{3(\text{тв.})} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{TeO}_{2\cdot\text{aq}(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}$	+0,850		[15]
$\text{Te}^{4+} + 4e = \text{Te}$	+0,568		[19]
	+0,556		[20]
$\text{H}\text{TeO}_2^+ + 4e + 3\text{H}^+ = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,584	2—3 М HCl	[21]
$\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4e + 4\text{H}^+ = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,551		[15, 22]
$\text{H}\text{TeO}_3^- + 4e + 5\text{H}^+ = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,589		[23]
	+0,713		[15]
$\text{TeO}_3^{2-} + 4e + 6\text{H}^+ = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,827		[15]
$\text{TeO}_{2(\text{тв.})} + 4e + 4\text{H}^+ = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,521		[22]
$\text{TeO}_{2\cdot\text{aq}(\text{тв.})} + 4e + 4\text{H}^+ = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,604		[24]
$\text{Te}(\text{OH})_6^{2-} + 4e = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	+0,412		[25]
$\text{TeCl}_6^{2-} + 4e = \text{Te} + 6\text{Cl}^-$	+0,55		[14]
	+0,630	2—3 М HCl	[26]
	+0,625	4—10 М HCl	[27]

Окончание табл. 2.2.

1	2	3	4
$2\text{Te}^{4+} + 10e = \text{Te}_2^{2-}$	+0,286		[15]
$2\text{HTeO}_2^+ + 10e + 6\text{H}^+ = \text{Te}_2^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,273		[15]
$2\text{HTeO}_3^- + 10e + 10\text{H}^+ = \text{Te}_2^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,402		[15]
$2\text{TeO}_3^{2-} + 10e + 12\text{H}^+ = \text{Te}_2^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,493		[15]
$\text{Te}^{4+} + 6e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te}$	+0,132		[15]
$\text{HTeO}_2^+ + 6e + 5\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,121		[15]
$\text{Te}^{2+} + 2e = \text{Te}$	+0,40		[16]
$\text{Te}_2\text{S} + 2e = 2\text{Te} + \text{S}^{2-}$	-0,90	ВЭ при $a_{\text{OH}^-} = 1$	[16]
$2\text{Te} + 2e = \text{Te}_2^{2-}$	-0,840		[16]
	-0,836	19–20 °C	[28]
	-0,790		[29]
	~-0,74		[30]
	-0,845		[31]
$2\text{Te} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te}_2$	-0,365	30 °C	[30]
$3\text{Te}_2 + 8e = 2\text{Te}_2^{2-} + 2\text{Te}^{2-}$	~-0,92		[30]
$\text{Te} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te}$	-0,739		[15]
$\text{Te} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te}$ (газ)	-0,50	30 °C	[30]
$\text{Te} + 2e = \text{Te}^{2-}$	-0,717		[15]
	-0,913		[28]
	-1,14	ВЭ при $a_{\text{OH}^-} = 1$	[14]
	~-1,1		[30]
$\text{Te}_2^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{Te}$	-0,638		[15]
$\text{Te}_2^{2-} + 2e + 2\text{H}^+ = 2\text{HTe}^-$	-0,795		[15]
$\text{Te}_2^{2-} + 2e + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{Te}$ (газ)	-0,595		[15]
$\text{Te}_2^{2-} + 2e = 2\text{Te}^{2-}$	-1,445		[15]

лутра получено термодинамическими расчетами, а число экспериментальных определений сравнительно невелико.

Авторы [18] исследовали потенциалы теллурного электрода в буферных растворах в зависимости от способа приготовления электрода и природы газовой атмосферы. Они применяли электроды из компактного теллура, электроосажденного и из порошкообразного. Последний получали восстановлением кислого раствора

$\text{TeO}_2$  диоксидом серы, а также из сублимированного теллура, причем порошок теллура перед сублимацией попаременно подвергался восстановительному действию водорода при 400°C и вакуума при 200°C для освобождения поверхности теллура от кислорода. Опыты проводили в атмосфере воздуха, водорода и азота. Показано, что теллурный электрод принимает термодинамический потенциал системы  $\text{Te}/\text{TeO}_2$  только при наиболее полном исключении кислорода из системы.

Большая часть экспериментальных определений стандартных потенциалов выполнена в работах, посвященных изучению механизма и кинетики электродных процессов, протекающих на теллуре при катодной и анодной поляризации. На поляризационных кривых при самых низких плотностях тока имеются области стационарного потенциала, который слабо зависит от плотности тока. Предположив стационарные потенциалы равновесными и что они соответствуют той или иной конкретной редокс-системе, авторы [14–17] пересчитывали их на стандартные условия. Прямых доказательств равновесности стационарных потенциалов не приводится. Отмечается также, что теллурный электрод в стационарном состоянии подвержен саморастворению. Не удивительно поэтому, что между экспериментально определенными величинами стандартных потенциалов и величинами, вычисленными термодинамическим путем, в некоторых случаях имеются существенные расхождения.

В табл. 2.2 собраны стандартные потенциалы теллура в водных растворах. В этой таблице  $\text{TeO}_2$  (тв.) — это безводный кристаллический диоксид теллура, а  $\text{TeO}_2 \cdot \text{aq}$  (тв.) — гидратированный диоксид теллура;  $\text{TeO}_3$  — это гидратированная форма ангидрида теллуровой кислоты ( $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Потенциалы теллура в неводных средах неизвестны.

Величины констант диссоциации кислот теллура и констант равновесия реакций растворения твердых и газообразных соединений теллура, необходимые для определения областей стабильности отдельных ионных и молекулярных состояний теллура, приведены ниже [15]:

Равновесие	$pK = -\lg K$
$\text{H}_2\text{TeO}_4 = \text{HTeO}_4^- + \text{H}^+$	6,17
$\text{HTeO}_4^- = \text{TeO}_4^{2-} + \text{H}^+$	10,38
$\text{TeO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{TeO}_4$	0,00
$\text{TeO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HTeO}_4^- + \text{H}^+$	6,17
$\text{TeO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	16,55

$H_2TeO_3 = HTeO_3^- + H^+$	2,52
$HTeO_3^- = TeO_3^{2-} + H^+$	7,74
$Te^{4+} + 2H_2O = HTeO_2^+ + 3H^+$	-1,11
$HTeO_2^+ + H_2O = HTeO_3^- + 2H^+$	10,90
$Te^{4+} + 2H_2O = TeO_2 \cdot (тв.) + 4H^+$	-3,16
$Te^{4+} + 2H_2O = TeO_2 \cdot aq \cdot (тв.) + 4H^+$	2,44
$HTeO_2^+ = TeO_2 \cdot (тв.) + H^+$	-2,07
$HTeO_2^+ = TeO_2 \cdot aq \cdot (тв.) + H^+$	3,55
$TeO_2 \cdot (тв.) + H_2O = HTeO_3^- + H^+$	12,96
$TeO_2 \cdot aq \cdot (тв.) + H_2O = HTeO_3^- + H^+$	7,34
$TeO_2 \cdot (тв.) + H_2O = TeO_3^{2-} + 2H^+$	20,71
$TeO_2 \cdot aq \cdot (тв.) + H_2O = TeO_3^{2-} + 2H^+$	15,09
$H_2Te = HTe^- + H^+$	2,64
$HTe^- = Te^{2-} + H^+$	11,00
$H_2Te \text{ (газ)} = H_2Te$	0,73
$H_2Te \text{ (газ)} = HTe^- + H^+$	3,37
$H_2Te \text{ (газ)} = Te^{2-} + 2H^+$	14,38

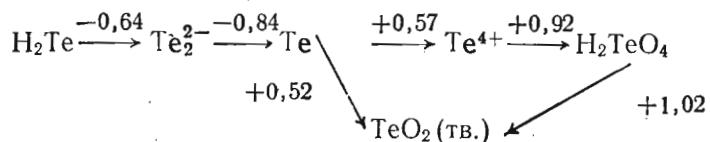
Для потенциалов некоторых систем теллура известны температурные коэффициенты — термические  $\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_T$  и изотермические  $-\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{изот}$  (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Температурные коэффициенты стандартных потенциалов теллура [16]

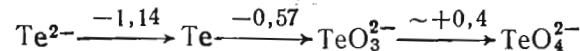
Полуреакция	$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_T$ , мВ/К	$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)_{изот}$ , мВ/К	$\left(\frac{d^2E^\circ}{dT^2}\right)_{изот}$ , мкВ/К <sup>2</sup>
$H_6TeO_6 + 2e + 2H^+ = TeO_2 \cdot (тв.) + 4H_2O$	+1,00	-0,13	—
$TeO_3^{2-} + 4e + 3H_2O = Te + 6OH^-$	-0,36	-1,23	—
$TeO_2 \cdot (тв.) + 4e + 4H^+ = Te + 2H_2O$	+0,501	-0,370	-5,965
$Te_2S + 2e = 2Te + S^{2-}$	-0,07	-0,94	—
$Te + 2e + 2H^+ = H_2Te$	+1,151	+0,280	—

Схемы потенциалов окислительно-восстановительных переходов теллура:

Кислые растворы



Щелочные растворы  
(относительно ВЭ при  $a_{OH^-} = 1$ )



Таким образом, теллур — амфотерный элемент, может переходить в раствор как в виде катионов, так и в виде анионов. Исходя из величин стандартных потенциалов, теллур является относительно благородным металлом: он стабилен в присутствии воды. В ряду напряжений теллур как металл, т. е. по отношению к своим катионам, занимает место между медью и ртутью, а как металлоид, т. е. по отношению к анионам, он попадает на левый край ряда Te, Se, S, I, Br, Cl, F. Может быть восстановлен электрохимически в теллурводород, теллурид и дителлурид и окислен в соединения четырех- и шестивалентного теллура.

### 2.3. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Теллур обнаруживает очень интересное полярографическое поведение, поскольку может существовать в нескольких электрохимически активных валентных состояниях ( $Te(2-)$ ,  $Te$ ,  $Te(4+)$  и  $Te(6+)$ ) и pH влияет на состав частиц. Явления, наблюдающиеся в водных растворах теллура, изучены довольно подробно и в основном правильно интерпретированы. Влияние природы растворителя на полярографию теллура исследовано пока относительно слабо.

В табл. 2.4 собраны основные полярографические характеристики теллура в водных растворах. Результаты более поздних повторных измерений в нее не включены, так как почти не отличаются от данных, полученных ранее.

Теллурид-ион

Полярографию теллурид-ионов исследовали Лингейн и Нидрач [32]. Полярограммы растворов  $Te^{2-}$  в 1 M  $NaOH$ , приготовленных

Таблица 2.4. Поляграфические характеристики телура в водных растворах

Вещество	Продукт	Условия		$E_{1/2}^*$ , В(НКЭ)	$I^{**}$	Обратимость	Примечание	Лит. источник
$\text{Te}^{2-}$	$\text{Te(O)}$	1 M $\text{NaOH}$	(-1,2) (-0,42) (-0,82)	3,5 ± 0,1	Обр.	0,003 % желатины Кинетическая	[32]	
	$\text{Te}^{(\text{IV})}$	1 M $\text{HCl}$ ; pH 0,1 0,5 M цитратный буфер; pH 3,3 pH 5,1	(-0,95) (-1,02)	(-1,10)		При высоких концентрациях $\text{Te}^{2-}$ — волна искажена адсорбцией продукта		
$\text{Te}_2^{2-}$	$\text{Te}_2^+$	1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ; pH 8,5	-1,17	6,81 ± 0,15	Обр.	0,003 % желатины; анодно-катодная волна; при высоких концентрациях $\text{Te}_2^+$ . Анодная часть волны искажена адсорбцией продукта	[33]	
	$\text{Te}_2^-$	1 M $\text{NaOH}$ ; pH 10,0 0,1 M $\text{NaOH}$ ; pH 13 0,01 M $\text{NaOH}$ ; pH 12 1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ; pH 9,5	-1,19 -1,18 -1,19 -1,11	6,81 ± 0,15				
$\text{Te}^{(\text{IV})}$	$\text{Te(O)}$	1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ; pH 8,4 pH 9,4 1 M $\text{NH}_4$ тартрат; pH 9,3 0,1 M $\text{NH}_4$ тартрат; pH 9,0 0,5 M карбонатный буфер; pH 9,4 0,5 M боратный буфер; pH 7,8 pH 8,8 pH 9,4 pH 10,5	-0,63 -0,67 -0,70 -0,78 -0,76 -0,81 -0,87 -0,74 -0,84 -0,88 -0,96	7,61 7,86 6,4 6,3 7,7 7,3	Не обр.	0,003 % желатины во всех р-рах; в отсутствие желатины на плосадке предельного тока максимум, относит, слабо чувствительный к действию поверхности-активных веществ	[34]	

$\text{Te}^{(\text{IV})}$	$\text{Te}^{2-}$	1 M $\text{NaOH}$ 0,1 M $\text{NaOH}$ 0,1 M этилендиамин	-1,18 -1,19 -1,22 -1,30 -1,46	9,62			[35]
$\text{Te}^{(\text{IV})}$	$\text{Te(O)}$	0,4 M $\text{NH}_4\text{Cl} + 1,5$ М $\text{NH}_4\text{OH}$ + трилон Б 0,4 M $\text{NH}_4\text{Cl} + 1,5$ М $\text{NH}_4\text{OH}$ + винная кислота	-0,9 -0,9 -0,9		Не обр. 0,02 % желатины		[36]
$\text{Te}^{(\text{IV})}$	$\text{Te}^{2-}$	0,25 M $\text{NaOH} + 0,65$ М $\text{KCl} +$ + 0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ;	-1,20 -1,17 -1,21 ± ± 0,01		Не обр. 0,01—0,05 % желатины		[37]
$\text{Te(VI)}$	$\text{Te}^{2-}$	pH 6,2 pH 8,0 pH 9,0 Карбонатный буфер; pH 5,6 pH 6,5 pH 8,3 pH 9,1	-1,34 -1,19 -1,38 -1,18 -1,20 -1,23 -1,32 -1,18 -1,34 -1,37 -1,40 -1,18	13 16,3 16,3 17,5	Не обр. 0,0005 % желатины		[38]
$\text{Te(VII)}$	$\text{Te}^{2-}$	Ацетатный буфер; pH 5,6 0,5 M $\text{NaF}$ ; pH 4,4 pH 6,5—9,5	-1,18 -1,34 -1,37 -1,40 -1,18	15,4	0,003 % желатины		[38]
$\text{Te}_{\text{Hg},\text{H}}\text{TeO}$	$\text{Te}^{2-}$	Карбонатный буфер + $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; pH 9,7	-1,26 -1,5		0,01 % желатины		[39]
$\text{Te(VII)}$	$\text{Te}^{2-}$	(0,0)			Не обр. $dE_{1/2}dp\text{H} = -6,2$ мВ при $[\text{Te(VI)}] > 8 \cdot 10^{-5}$ М, волна адсорбционная		[40]

\* Величины  $E_{1/2}$ , заключенные в скобки, характеризуют анодные волны.

\*\*  $I$  — константа предельного тока.

электролизом Te (IV) на ртутном катоде при  $-1,6$  В, показаны на рис. 2.1. При концентрации теллура не выше 0,5 мМ на полярограмме фиксируется две волны, но при более высокой концентрации основная волна с  $E_{1/2} = -1,2$  В разделяется на две, причем высота первой волны с более отрицательным  $E_{1/2}$  ( $-1,2$  В) в дальнейшем почти не зависит от концентрации  $\text{Te}^{2-}$ . Это обусловлено образованием пленки продукта на поверхности капающего электрода. По данным кулонометрии, при  $-0,6$  и  $-1,2$  В окисление при

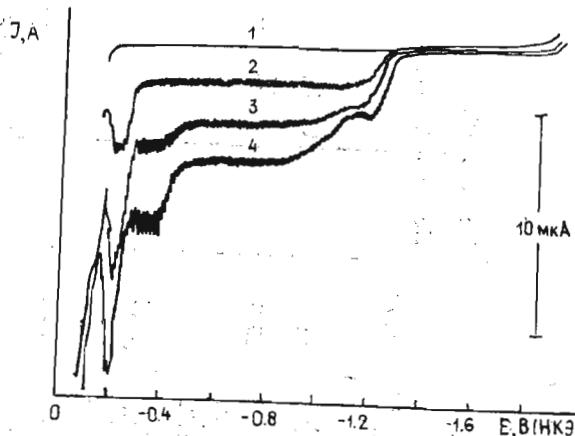
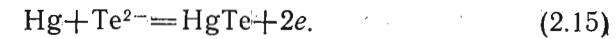


Рис. 2.1. Полярограммы  $\text{Te}^{2-}$  в 1 M  $\text{NaOH}$ , содержащем 0,003% желатины. Концентрация  $\text{Te}^{2-}$ , мМ: 1 — 0; 2 — 0,327; 3 — 0,642; 4 — 0,945 [32]

потенциалах основной волны протекает с участием двух электронов в расчете на один ион  $\text{Te}^{2-}$ . Визуальные наблюдения показали, что в ходе электролиза раствора  $\text{Te}^{2-}$  поверхность ртутного анода покрывается черным осадком, который затем постепенно растворяется с образованием фиолетового раствора, характерного для политетлуридов. Это дало возможность утверждать, что основная анодная волна соответствует окислению теллура:



Таким образом, теллурид-иону было приписано уникальное поведение в ряду сходных элементов (S, Se, Te). Однако экспериментальные данные по полярографии Te (IV) (см. ниже) могут быть лучше объяснены, если предположить [42], что анодной волне теллура (2—) отвечает такой же процесс, что и волнам  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Se}^{2-}$ , т. е.



Данное предположение подтверждается следующим. Электродный процесс с участием ионов  $\text{Te}^{2-}$  в полярографических условиях протекает обратимо, так как с помощью уравнения Нернста удается описать экспериментальную зависимость  $E_{1/2}$  от pH. Между тем  $E_{1/2}$  волны  $\text{Te}^{2-}$  приблизительно на 130 мВ менее отрицателен, чем нормальный потенциал пары  $\text{Te}/\text{Te}^{2-}$ . Далее, обратимая реакция (2.15) представляется более вероятной, чем реакции (2.14). Наконец, адсорбционные явления на полярограмме  $\text{Te}^{2-}$ , скорее, обусловлены образованием  $\text{HgTe}$ , чем элементарного теллура. Несмотря на это, вопрос о механизме нельзя считать решенным и в этой связи было бы интересно исследовать электрохимическое поведение иона  $\text{Te}^{2-}$  на электродах из других металлов.

Помимо основной волны на полярограмме  $\text{Te}^{2-}$  имеется еще одна небольшая волна вблизи подъема тока окисления ртути (см. рис. 2.1). Судя по величине  $E_{1/2}$ , она может соответствовать более глубокому окислению  $\text{Te}^{2-}$ . Но препаративным электролизом при потенциалах этой волны приготовить раствор теллура в ином валентном состоянии не удалось [32].

Анодная волна  $\text{Te}^{2-}$  наблюдается во всем интервале pH от 0 до 14 и ее  $E_{1/2}$  становится менее отрицательным при уменьшении pH (см. табл. 2.4). В зависимости от pH в электронной реакции участвуют ионы  $\text{Te}^{2-}$  или  $\text{HTe}^{2-}$ , или молекулы  $\text{H}_2\text{Te}$ .

Пансон [33] исследовал поведение дителлурид-ионов. Растворы  $\text{Te}_2^{2-}$  приготовлены катодным растворением теллура, причем концентрация  $\text{Te}_2^{2-}$  в них определена расчетом из количества электричества, затраченного на растворение теллура. Полярограммы измерены непосредственно в этих растворах.

На полярограммах щелочных растворов  $\text{Te}_2^{2-}$  имеется четкая анодно-катодная диффузионная волна, анодная и катодная части которой равновысокие (рис. 2.2).  $E_{1/2}$  волны  $\text{Te}_2^{2-}$  совпадает с  $E_{1/2}$  волны  $\text{Te}^{2-}$ . Поэтому предположено, что  $\text{Te}_2^{2-}$  на электроде диспропорционирует:



и что анодная часть волны соответствует электродному процессу с участием ионов  $\text{Te}^{2-}$ , а катодная — с участием элементарного теллура. Однако анализ зависимости  $E_{1/2}$  от pH привел к таким величинам  $E^0$  пары  $\text{Te}/\text{H}_2\text{Te}$ , второй константы диссоциации  $\text{H}_2\text{Te}$  и изменений свободной энергии реакции диспропорционирования (2.16), которые существенно отличаются от данных других авто-

ров. Возможно, что причиной этого расхождения является неправильная формулировка механизма электродных процессов. Не исключено, например, что в действительности на электроде протекают такие реакции:

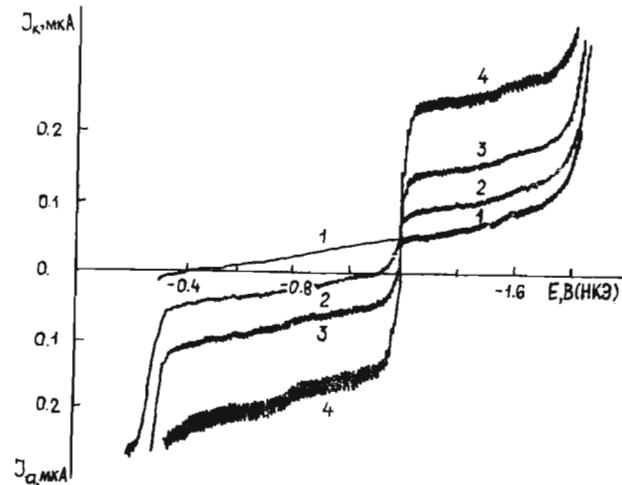
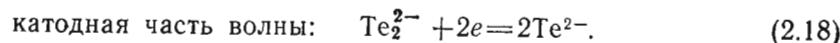


Рис. 2.2. Полярограммы  $\text{Te}_2^{2-}$  в  $1 \text{ M NaOH} + 0,003\%$  желатины при  $25^\circ\text{C}$ . Концентрация  $\text{Te}_2^{2-}$ , мМ: 1 — 0; 2 — 0,0498; 3 — 0,0995; 4 — 0,248 [33]

Равенство высот анодной и катодной частей волны  $\text{Te}_2^{2-}$  при  $\text{pH} < 12$  нарушается: анодная часть становится выше катодной. Следовательно, при катодном растворении теллура в этих условиях образуется смесь ионов  $\text{Te}_2^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ . При  $\text{pH} < 8,5$  получаются только ионы  $\text{Te}^{2-}$ , так как на полярограмме остается одна анодная волна.

#### Четырехвалентный теллур

Полярограммы четырехвалентного теллура впервые получили Шваэр и Сухи [43]. В зависимости от кислотности среды они наблюдали от одной до трех волн, которые приписали ступенчатому восстановлению  $\text{Te} (\text{IV})$  в  $\text{Te} (\text{II})$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Te}^{2-}$ . Однако Лингейн и Нидрач [34] заметили, что соотношение высот волн носит случайный характер и зависит от условий опыта. Возникновение нескольких волн, по их мнению, может быть обусловлено, скорее, образо-

ванием адсорбционной пленки продукта и наличием в растворе частиц  $\text{Te} (\text{IV})$  разного состава.

Шваэр и Сухи обнаружили, кроме того, чрезвычайно характерный для  $\text{Te} (\text{IV})$  максимум на площадке предельного тока и предположили, что он обусловлен каталитическим выделением водорода.

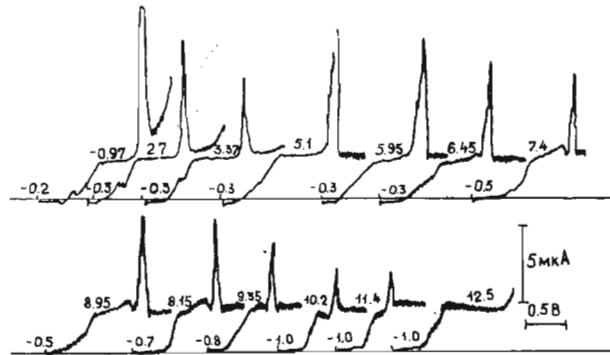


Рис. 2.3. Полярограммы буферных растворов теллура при концентрации  $\text{Te} (\text{IV}) 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Величины pH указаны над кривыми [42]

Механизм электродных процессов в растворах  $\text{Te} (\text{IV})$  изучался и в работах [34, 42, 44]. Полярограммы буферных растворов  $\text{Te} (\text{IV})$  невысокой концентрации показаны на рис. 2.3. Видно, что pH в интервале 1—12,5 воздействует на положение, число волн, а также на высоту максимума, но не влияет на высоту волны  $\text{Te} (\text{IV})$  как перед максимумом, так и после него. При более высокой концентрации  $\text{Te} (\text{IV})$  полярограммы осложняются из-за малой растворимости теллуристой кислоты. Согласно визуальным наблюдениям, в интервале pH от 3 до 6 раствор становится мутным из-за образования коллоида теллуристой кислоты; предельный ток волны  $\text{Te} (\text{IV})$  в этих условиях занижен. Кроме того, на полярограмме возникает дополнительная деформированная волна. Особенно четко влияние коллоидной теллуристой кислоты заметно на полярограммах слабоподкисленных небуферных растворов  $\text{Te} (\text{IV})$  (рис. 2.4). Видно, что подкисление раствора резко облегчает процесс. При pH 3,7 появляется деформированная волна с минимумом. Исходя из анализа  $i, t$ -кривых, причиной деформации волны является адсорбция. При увеличении концентрации кислоты эта волна исчезает одновременно с растворением коллоидной теллуристой кислоты.

По данным кулонометрии, предельный ток волны  $\text{Te} (\text{IV})$  отве-

чает перенос четырех электронов на одну частицу Te (IV), что соответствует кажущемуся восстановлению Te (IV) до элементарного теллура [34, 44]. Однако это же число электронов может отвечать протеканию и другого процесса [42]:

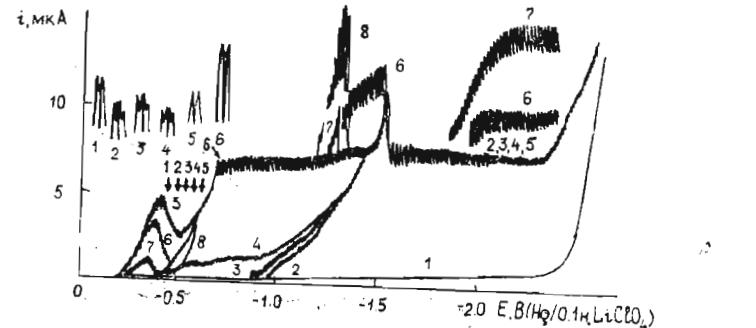
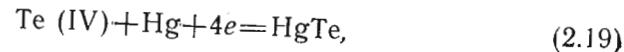


Рис. 2.4. Влияние подкисления хлорной кислотой на полярограмму Te (IV) в небуферной среде на фоне 0,1 М LiClO<sub>4</sub> (кривая 1). Концентрация Te (IV) ции 2·10<sup>-4</sup> М (pH 7,05); 4 — 9,1·10<sup>-4</sup> М (pH 5,65); 5 — 1,36·10<sup>-3</sup> М (pH 3,7); 6 — 1,8·10<sup>-3</sup> М (pH 3,5); 7 — 2,25·10<sup>-3</sup> М (pH 3,0); 8 — 5·10<sup>-3</sup> М (pH 2,35). Отдельно приведены i, t-кривые для раствора 5 при нескольких потенциалах, указанных стрелками [42]

который условно можно расчленить на



и на приведенную реакцию (2.15).

При разных pH в реакции участвуют частицы Te (IV) разного состава ( $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HTeO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  ( $\text{TeO}_2$ )) и катионы, возможно до  $\text{Te}^{4+}$ . Так как процесс в целом необратим, то рассчитать зависимость  $E_{1/2}$  от pH с учетом гидролитических равновесий по уравнению Нернста нельзя.

Максимум на волне Te (IV) относительно слабо чувствителен к действию поверхностно-активных веществ, но все же его удается удастся элиминировать введением в раствор 0,01% желатины. В слабощелочных растворах в этих условиях наблюдается единственная волна Te (IV). Однако на переменно-токовой полярограмме имеется два пика [44] (рис. 2.5), причем второй пик приходится на то место волны, где в отсутствие желатины наблюдается максимум. Отсюда Шмидт и Штакельберг [44] сделали вывод, что при этих потенциалах происходит дальнейшее восстановление Te (IV) до

$\text{Te}^{2-}$ , а по гипотезе С. И. Жданова и Р. Г. Пац [42] при этих потенциалах реакция (2.15) прекращается. Чтобы объяснить, почему ток после максимума спадает до уровня, соответствующего переносу четырех электронов на одну частицу Te (IV), Шмидт и Штакельберг постулировали и доказали препаративно течение реакции Te (IV) с  $\text{Te}^{2-}$  в полярографических условиях:

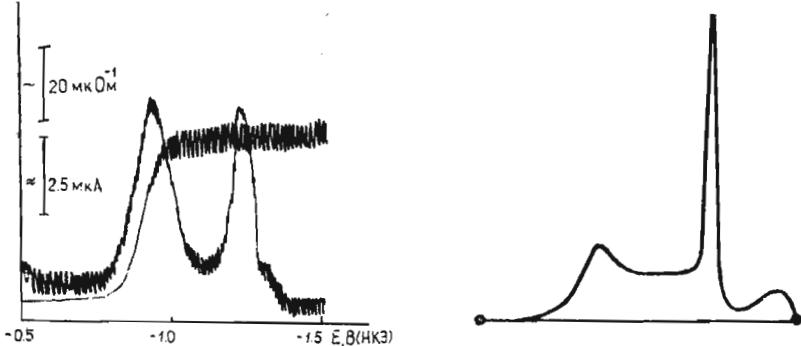
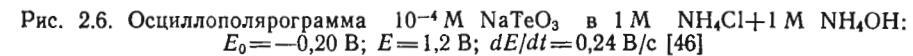


Рис. 2.5. Классическая и переменно-токовая полярограммы теллурита (0,5 мМ) в слабощелочном растворе 0,1 М NH<sub>4</sub>Cl + 0,3 М NH<sub>4</sub>OH в присутствии 0,01% желатины [44]



благодаря которой поток ионов теллура (IV) к электроду снижается только на одну треть. В сильнощелочных растворах реакция (2.21) замедляется настолько, что волна Te (IV) повышается до уровня, отвечающего течению шестиэлектронного процесса.

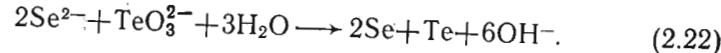
Для  $\text{TeO}_3^{2-}$  в 0,1 М NH<sub>4</sub>Cl + 0,3 М NH<sub>4</sub>OH + 0,01% желатины найден коэффициент диффузии D, равный  $8,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с [44].

По данным Е. Ф. Сперанской [45], в 0,5 М HCl Te (IV) восстанавливается металлической ртутью без наложения потенциала. В растворе серной кислоты той же концентрации эта реакция не наблюдается. Если в раствор серной кислоты ввести KCl или KI, то Te (IV) будет восстанавливаться вследствие сближения потенциалов окисления ртути и восстановления Te (IV). Хотя этот процесс протекает медленно, тем не менее он может оказывать некоторое влияние на полярограммы сильнокислых растворов Te (IV).

Максимум на волне Te (IV), несомненно, имеет сложную при-

роду. Интересно, что при всех значениях pH потенциал, при котором возникает максимум, совпадает с  $E_{1/2}$  реакции (2.14) или (2.15) [34, 44]. Несомненно, что его появление связано с наличием на поверхности электрода адсорбционной пленки продукта ( $HgTe$  или  $Te$ ) при менее отрицательных потенциалах, чем максимум, и элементарного теллура, возникающего по реакции (2.21) вблизи штейна [46], пленка продукта имеет большое значение в возникновении максимума в условиях осциллографической полярографии (рис. 2.6). Он показал, что площадь под максимумом (т. е. количеству электричества, затраченное на восстановление пленки продукта) равна половине площади под основной волной  $Te$  (IV), точнее, количеству электричества, израсходованного на образование пленки. Ток после максимума спадает ниже уровня диффузионного предельного тока  $Te$  (IV) из-за временного обеднения приэлектродного слоя раствора по ионам  $Te$  (IV) благодаря реакции (2.21). В [42] установлено, что  $HgTe_2$ , по всей видимости, образует адсорбционный слой на ртути. Даже если допустить, что первичным продуктом восстановления  $Te$  (IV) является  $Te$  [34], то  $HgTe$  должен образоваться по реакции  $Te$  с металлической ртутью. В условиях классической полярографии возникновение максимума обусловлено также турбулентными движениями раствора, которые заметны благодаря образованию суспензии  $Te$  [34, 40, 44]. Не исключено, что некоторый вклад дает катализитическое выделение водорода на элементарном теллуре [43]. До сих пор нет удовлетворительного объяснения спада тока после максимума, если только не увязать его с прекращением реакции (2.15).

Характерная особенность полярографии  $Te$  (IV) — неаддитивность волн  $Te$  (IV) и тяжелых металлов [34, 36, 44] из-за возникновения нерастворимых теллуридов. Если волна тяжелого металла следует за волной  $Te$  (IV), то она снижается. И. Е. Быков с соавт. [47] показали, что на фоне аммиачного буфера теллур влияет на волну селена в результате следующей реакции:

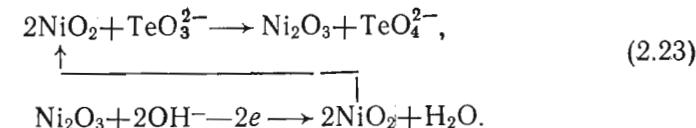


В действительности уменьшается поток ионов  $TeO_3^{2-}$ , но это проявляется в кажущемся снижении последующей волны селена.

Методом классической полярографии можно определить теллур при наличии селена, если в качестве фона применять щелочные растворы, в которых селен не дает волн. При анализе растворов более сложного состава на содержание в них теллура широко используют маскирование волн сопутствующих металлов комплексообразователями, так как на волну теллура (IV) они почти не влия-

ют [48] (см. табл. 2.4). Пик на переменно-токовой полярограмме, соответствующий реакции (2.15) [44], используется для повышения чувствительности определения теллура [49].

А. Баешовым, А. Д. Бейбитовой [50] установлено, что в потенциодинамическом режиме волны окисления теллура (IV) до потенциала выделения кислорода на нержавеющей стали (1X18H10T), платине и никелевом электроде в щелочном растворе не наблюдаются. Однако при электролизе в гальваностатических условиях на всех указанных электродах происходит окисление теллурат-ионов и образование взвеси теллурата натрия. Материал электрода существенно влияет на степень окисления теллурит-ионов. Самый низкий выход по току фиксируется на нержавеющей стали, наибольший — на никеле. Предполагают [50], что на нержавеющей стали окисление идет за счет выделяющегося атомарного кислорода, а на никеле при анодной поляризации образуется оксидная пленка, которая и является катализатором окисления теллурит-ионов по следующей схеме:



Таким образом, от материала электрода зависит не только выход окисления теллурит-ионов по току, но и механизм протекающего процесса.

### Шестивалентный теллур

Шестивалентный теллур в нейтральных и щелочных растворах дает четко выраженную катодную волну с высотой, соответствующей переносу восьми электронов на одну частицу  $Te$  (VI) [38, 44, 51], а также анодную волну [41], которая отвечает окислению ртути с образованием нерастворимого соединения:



Положение катодной волны  $Te$  (6+) зависит от pH и в кислых растворах (при  $pH < 3,5$ ) она маскируется током выделения водорода (рис. 2.7). Показано [51], что в кислых растворах на ток восстановления  $Te$  (VI) накладывается катализитическое выделение водорода. Переход от катализитического выделения водорода к непосредственному разряду ионов  $H_3O^+$  с ростом катодного потенциала обуславливает наклонность площадки предельного тока волны  $Te$  (VI) в кислых средах. Было предположено, что выделение водо-

рода катализирует продукт восстановления Te (VI), а именно  $\text{H}_2\text{Te}$ . Об этом свидетельствуют и полярограммы кислых растворов  $\text{Te}^{2-}$ , на которых помимо анодной волны имеется и катодная, приписанная [34] восстановлению Te (IV), возникающего в результате окисления  $\text{Te}^{2-}$  примесью кислорода. Это положение подтверждено опытом [51], в котором форма волны Te (VI) при введении в раствор соли кадмия существенно улучшалась, благодаря связыванию  $\text{Te}^{2-}$  в нерастворимый  $\text{CdTe}$ , тем самым устранялась катализическая составляющая тока.

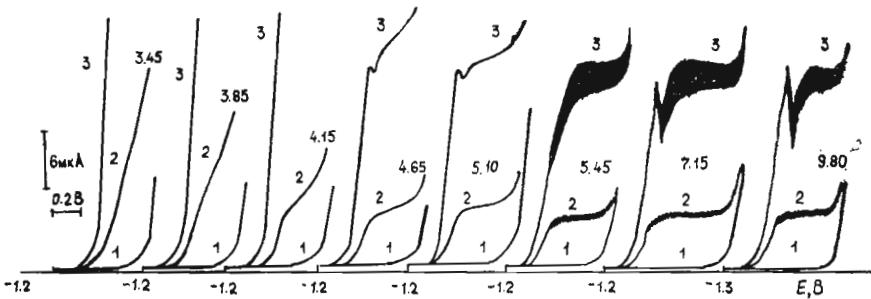


Рис. 2.7. Полярограммы буферных растворов Te (VI). Величины pH указаны на рисунке. Концентрация Te (VI): 1 — 0; 2 —  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $7,7 \cdot 10^{-4}$  М. Обозначены потенциалы начала полярограмм относительно ртути в 0,1 М  $\text{LiClO}_4$  [51]

### В полярографии Te (VI) реакция



играет значительно меньшую роль, чем (2.21) в полярографии Te (IV) [44].

О. А. Сонгина, И. С. Шарипова [52], исследующие полярографическое поведение теллура (VI) в присутствии рения на фоне 4 М серной кислоты на ртутном капающем электроде, установили, что Te (VI) на данном фоне электрохимически неактивен. При совместном присутствии рения и теллура появляется максимум тока при потенциале  $-0,75$  В, который ранее не наблюдался в отдельности ни для рения, ни для теллура и носит катализический характер. В интервале концентраций теллура  $1 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-6}$  М и при постоянной концентрации рения фиксируется прямолинейная зависимость высоты максимума от концентрации теллура.

Представляет интерес катодное поведение шестивалентного теллура на твердых электродах. А. Баешов, М. Ж. Журинов и др. [53] в качестве материала электрода анализировали свинец, пла-

тину, никель, золото и др. Как показал анализ результатов потенциодинамических поляризационных кривых, его восстановление происходит только на свинцовом, что, по мнению авторов, связано с высоким перенапряжением водорода на свинцовом электроде, а также с катализическим воздействием свинца на катодное поведение теллурат-иона.

На поляризационной кривой теллура (VI) на свинцовом электроде в сернокислой среде наблюдаются две волны. Первая волна, проявляющаяся на поляризационной кривой фона, соответствует общезвестному процессу восстановления сульфата свинца, образующегося в момент погружения свинцового электрода в сернокислый раствор. Вторая волна появляется при потенциале  $-0,60$  В и соответствует процессам, связанным с восстановлением шестивалентного теллура. Так, при увеличении концентрации теллурат-ионов в растворе высота этой волны прямо пропорционально возрастает. Повышение температуры и концентрации кислоты также ведет к возрастанию высоты волны.

Как известно, теллурат-ион  $\text{H}_4\text{TeO}_6^{2-}$  имеет октаэдрическую структуру, является высокозарядным анионом и поэтому не может проникнуть в двойной слой катодно поляризованного электрода. Этим и определяется электрохимическая инертность теллурат-иона на многих катодных материалах. Выявлено [53], что из исследованных материалов восстановление теллурат-иона происходит только на свинцовом электроде. Это, вероятно, можно объяснить так. После первого максимума тока при потенциалах  $-0,40$ — $-0,60$  В поверхность электрода представляет собой элементарный свежеобразованный свинец. При этом она заряжена положительно, так как потенциал нулевого заряда у свинца находится в области  $-0,60$ — $-0,70$  В [54]. Таким образом, создаются благоприятные условия для адсорбции теллурат-ионов и их дальнейшего восстановления.

Исследовано [55] влияние состава водно-органического растворителя на катодную волну Te (VI) в щелочной среде (0,1 М  $\text{NaOH}$ ) (табл. 2.5). Видно, что при увеличении содержания органического растворителя в смеси с водой предельный ток снижается. Произведение  $i_d \cdot \eta^{1/2}$  также не остается постоянным: например, для водно-этаноловой смеси до 40 % этанола  $i_d \cdot \eta^{1/2}$  несколько возрастает, а затем резко уменьшается. Следовательно, радиус частиц Te (VI) в этих смесях не остается постоянным. При повышении содержания органического растворителя происходит пересolvатация частиц Te (VI) и их диффузия замедляется из-за увеличения размера.

Влияние состава среды на  $E_{1/2}$  авторы [55] обсуждают без учета вклада потенциала жидкостного соединения. Однако из влияния

на предельный ток ясно, что весь эффект не может быть обусловлен только изменением величины потенциала жидкостного соединения. Поскольку восстановление Te (VI) протекает нереверсивно, то невозможно решить, чём обусловлен сдвиг волны: изменением константы скорости переноса электрона или свободной энергии вследствие пересольватации частиц Te (VI) (т. е. изменением нормального потенциала).

Таблица 2.5. Параметры катодной волны Te (VI) в водно-органических средах на фоне 0,1 М NaOH [55] (концентрация Te (VI)  $5 \cdot 10^{-4}$  М)

Водный растворитель с добавкой	Параметр волны	Органический растворитель, об. %					
		0	10	20	30	40	50
Метанол	$E_{1/2}$ , В	-1,613	-1,56	-1,525	-1,48	-1,47	-1,462
	$i_a$ , мА	14,1	13,3	12,9	12,5	10,4	8,1
	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Этанол	$E_{1/2}$ , В	-1,613	-1,55	-1,5	-1,465	-1,435	-1,4
	$i_a$ , мА	14,1	11,9	10,5	9,86	8,99	7,1
	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> -Пропанол	$E_{1/2}$ , В	-1,613	-1,55	-1,497	-1,458	-1,438	-1,397
	$i_a$ , мА	14,1	12,81	9,0	8,8	8,24	6,7
	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Диоксан	$E_{1/2}$ , В	-1,613	-1,57	-1,535	-1,515	-1,495	—
	$i_a$ , мА	14,1	14,0	12,8	11,9	9,15	—
	$D$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	—

Кроме того, ими приведены неточные значения коэффициентов диффузии Te (VI), так как они были вычислены при предположении о шестиэлектронном восстановлении Te (VI) [56]. В табл. 2.5 даны величины  $D$ , пересчитанные с учетом восьмиэлектронного восстановления. По данным Шмидта и Штакельберга [44], в водном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  для Te (VI)  $D = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Методом снятия поляризационных кривых исследовано [57] катодное поведение шестивалентного теллура в 1 М растворе гидроксида натрия на различных твердых электродах. В присутствии теллурат-иона на всех электродах, кроме никеля, появляется волна восстановления. Сопоставление потенциалов полуволны теллура (VI) на электродах из различных металлов с их положением в таблице

Д. И. Менделеева показывает, что величина  $E_{1/2}$  является функцией порядкового номера элемента — материала электрода. Данная зависимость, очевидно, обусловлена электронным строением материалов. Материал электрода существенно влияет на механизм электродного процесса: на медном, цинковом, свинцовом, кадмием и оловянном электродах при восстановлении теллурат-ионов образуются теллуриды этих металлов как промежуточные.

## 2.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

### 2.4.1. Свойства двойного слоя

Данные, характеризующие строение двойного электрического слоя на теллуровом электроде, немногочисленны. Первые сведения о потенциале нулевого заряда теллура в водных растворах электролитов получены Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндером [58] методом, основанным на измерении зависимости твердости металла

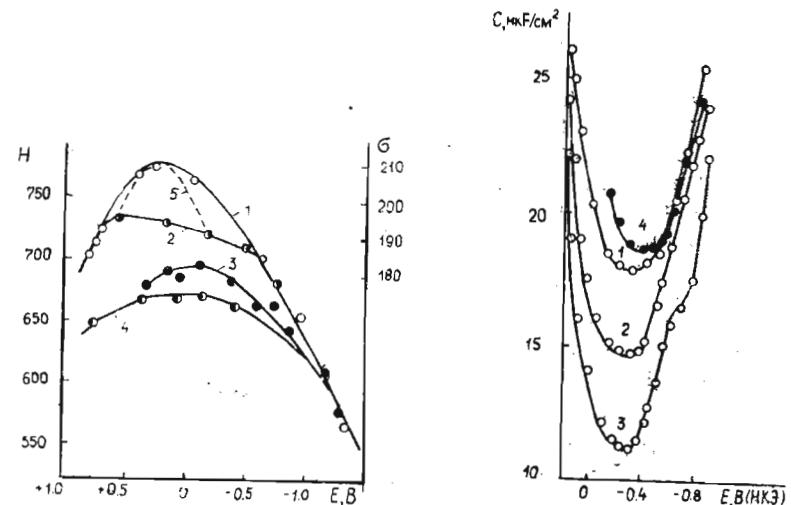


Рис. 2.8. Зависимость твердости  $H$  (кривые 1—4) и поверхностного натяжения  $\sigma$  (кривая 5) теллура от потенциала  $E$ . Состав растворов: 1 — 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 — 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,185$  М изоамилового спирта; 3 — 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5$  М тиомочевины; 4 — 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1$  М пирогаллола; 5 —  $\sigma$ ,  $E$  — кривая расплавленного теллура в расплаве  $\text{KCl} + \text{LiCl}$  при  $550^\circ\text{C}$  [58, 59].

Рис. 2.9. Дифференциальная емкость на теллуровом электроде в 0,1 М  $\text{KCl}$  (1); 0,01 М  $\text{KCl}$  (2); 0,001 М  $\text{KCl}$  (3); 0,01 М  $\text{KCl} + 5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{KI}$  (4). Частота 410 Гц [60].

( $H$ ), смоченного электролитом, от потенциала (теллур был классифицирован «ч. д. а.»). Графики зависимости  $H=f(E)$  по форме идентичны электрокапиллярным кривым. Потенциал максимума кривой  $H=f(E)$  равен потенциальну нулевого заряда ( $E_z$ ). На рис. 2.8 показана серия кривых  $H=f(E)$  для твердого теллура (кривые 1—4) и электрокапиллярная кривая расплавленного теллура в расплаве  $KCl+LiCl$  при  $550^{\circ}C$  по результатам С. Карпачева и А. Стромберга [58].

Таблица 2.6. Сопоставление величин  $F_z$  и работ выхода электрона в вакуум для теллура и некоторых металлов [60]

Металл	$We$ , эВ	$(We)_{Te} - (We)_{Me}$	$E_z$ , В (НКЭ)	$(E_z)_{Te} - (E_z)_{Me}$
Te	4,73	0	-0,30	0
Hg	4,48	0,25	-0,48	0,18
Ag	4,00	0,73	-0,98	0,68
Bi	4,34	0,39	-0,68	0,38

га [59]. Интересно, что закономерности адсорбции поверхностно-активных веществ на теллуре качественно аналогичны таковым для ртутного электрода. Так, введение в раствор изоамилового спирта понижает твердость теллура и сопровождается характерным усечением кривой с большим смещением ее максимума в анодном направлении; влияние добавок тиомочевины и пирогаллона выражается в смещении максимума в противоположную сторону, но понижение твердости проявляется значительно сильнее, вероятно, благодаря специальному характеру адсорбции этих соединений на теллуре. Положение максимумов кривых  $H=f(E)$  удовлетворительно совпадает с положением максимума для расплавленного теллура. В  $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$   $E_z=+0,28$  и в  $1\text{M NaCl}$   $E_z=+0,23$  В (НКЭ).

В последнее время возрос интерес к строению двойного электрического слоя теллура в водных растворах электролитов в связи с исследованием кинетики восстановления многозарядного аниона  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  [60]. В этой работе измерены кривые дифференциальной емкости теллурового электрода (теллур полупроводниковой чистоты) в растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{KI}$ . Из рис. 2.9 видно, что по мере уменьшения концентрации  $\text{KCl}$  минимум на  $C, E$ -кривой углубляется; это указывает на его связь с диффузностью двойного электрического слоя вблизи  $E_z$ . В отличие от других металлов минимум на  $C, E$ -кривой для теллурового электрода более широкий и на ней отсутствует характерный горб при более отрицательных потенциалах.

По положению минимума на  $C, E$ -кривой установлено, что  $E_z=-0,3 \pm 0,05$  В (НКЭ). Эта величина существенно отличается от значений, приведенных в [58]. Причина расхождений неизвестна.

Величина  $E_z$ , найденная авторами [60], подтверждается тем, что разность  $E_z$  теллура и некоторых металлов приблизительно равна разности работ выхода электрона ( $We$ ) в вакуум для этих же металлов (табл. 2.6).

Кроме того, спад тока на поляризационных кривых восстановления на теллурометровом электроде, обусловленный изменением знака заряда поверхности, приходится именно на  $E=-0,3$  В.

Судя по отсутствию влияния на кинетику восстановления аниона  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  не проявляют заметной поверхностной активности на теллуре. Анионы  $\text{I}^-$  в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  М сдвигают  $E_z$  на  $0,15$  В в отрицательную сторону (см. рис. 2.9) и в области потенциалов адсорбции резко тормозят восстановление анионов  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Не изучено строение двойного электрического слоя на теллуре в неводных растворах, а также адсорбция соединений теллура на других металлах. Между тем исследование адсорбционного поведения на ртути, например теллурид-анионов, представляет интерес, поскольку в этом случае можно ожидать явлений, аналогичных тем, которые наблюдались при исследовании адсорбции сульфид-ионов.

Измерены электрокапиллярные [59, 61] и емкостные [62, 63] кривые для теллура в расплавленной эвтектике  $\text{KCl}+\text{LiCl}$  при  $550^{\circ}C$ . На рис. 2.10 сопоставлены электрокапиллярная (кривая 2) и емкостная (кривая 1) кривые для расплавленного теллура в расплавленной эвтектике при  $550^{\circ}C$ . Емкостная кривая получена с помощью импедансного моста при частоте  $20\ 000$ — $200\ 000$  Гц и амплитуде переменного напряжения  $5$ — $10$  мВ в кварцевой ячейке с графитовым вспомогательным электродом. Наблюдалась некоторая дисперсия емкости с частотой, обусловленная электрохимической реакцией.

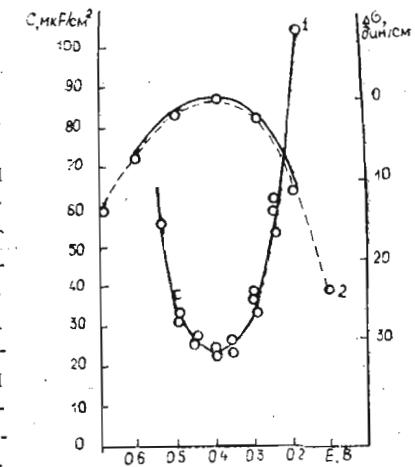


Рис. 2.10. Емкость теллура в расплавленной эвтектике  $\text{KCl}+\text{LiCl}$  при  $550^{\circ}C$  (1) и электрокапиллярная кривая (2). Сплошная кривая получена с интегрированием кривой 1, штрихованная линия — эксперимент [63]

Обе кривые имеют параболическую форму, причем положения максимума на электрокапиллярной кривой и минимума на емкостной кривой совпадают. Они приходятся на  $-0,40\text{ В}$  относительно расплавленного свинца в контакте с расплавом  $\text{KCl} + \text{LiCl}$ , содержащим 10 мас.%  $\text{PbCl}_2$ . Электрокапиллярные кривые, построенные двойным интегрированием емкостной кривой, совпадают с опытной. Отсюда следует, что емкостные кривые отражают истинную емкость двойного электрического слоя и что минимум на емкостных кривых связан с переходом потенциала теллура через  $E_2$ . Характер зависимости двухслойной емкости от потенциала обусловлен, вероятно, деформацией ионов электролита и изменением структуры расплавленных солей, прилегающих к электроду [63].

#### 2.4.2. Анодное поведение теллура

##### Кислые растворы

В ранних работах по электрохимии теллура установлено, что при анодной поляризации в кислых растворах (в 10% HF [64], в 1 М  $\text{HCl}$  [28, 64], в  $\text{HClO}_4$  плотностью 1,059, в 8% и 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  плотностью 1,15, в 0,05 М щавелевой кислоте [65]) теллур переходит в раствор четырехвалентным. При этом анод покрывается осадком, внешний вид и прочность сцепления которого с основой зависят от природы и концентрации кислоты. По мнению Галло, в 1 М  $\text{HCl}$  при анодной поляризации теллур должен окисляться и до шестивалентного состояния.

Авторы [66], исследовавшие анодную поляризацию теллура в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , предположили, что медленное изменение потенциала электрода при наложении плотности тока  $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ А}/\text{см}^2$  обусловлено выделением кислорода с последующим окислением теллура. Поверхность электрода перед измерениями защищали мелкозернистой наждачной бумагой и полировали фильтровальной бумагой. Растворы предварительно подвергали длительному электролизу с платиновыми электродами, а затем в течение 1 ч — с теллуровым электродом.

В [67] изучена анодная поляризация теллурового электрода, осажденного тонким блестящим слоем на нержавеющую сталь, в смеси HF (500 г/л) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 г/л). Электролит содержал разные концентрации  $\text{TeO}_2$ . Ячейка была изготовлена из органического стекла. Плотность тока варьировали от 0 до  $0,2 \text{ А}/\text{см}^2$ . Анализировалось также и влияние температуры. Установлено, что потенциал окисления теллура зависит от концентрации  $\text{TeO}_2$ : с ростом концентрации он становится более отрицательным. При невысоких плотностях тока теллур окисляется и переходит в раствор в четы-

рехвалентном состоянии. Содержание в растворе HF предполагает образование комплексного аниона  $\text{TeF}_6^{2-}$ . При повышенных плотностях тока наряду с процессом окисления теллура происходит выделение кислорода.

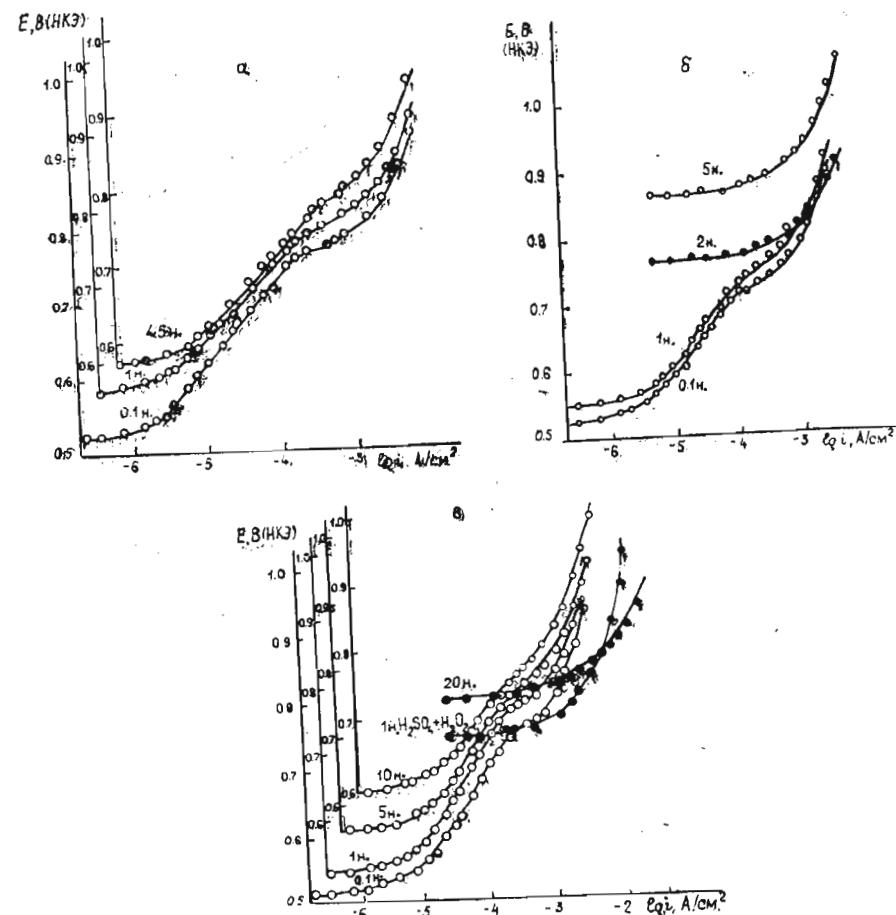


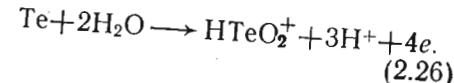
Рис. 2.11. Тафелевские линии для теллуровых анодов в растворах: а —  $\text{HClO}_4$ ; б —  $\text{HNO}_3$ ; в —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [23].

Авад [23] исследовал анодное растворение теллура в кислых растворах более подробно. Он использовал спектрально чистый компактный теллур, ячейку из боросиликатного стекла, не содержащего мышьяка, и очистку растворов (0,1—4,5 М  $\text{HClO}_4$ , 0,01 М

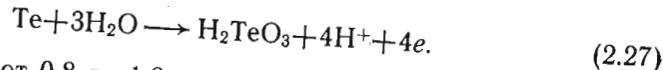
$\text{HNO}_3$ , 0,05—10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) длительным электролизом с платиновыми электродами. В каждом растворе было измерено шесть тафелевских линий со сменой электрода и раствора и рассматривалась усредненная кривая.

На рис. 2.11 показаны усредненные тафелевские линии, полученные им в растворах  $\text{HClO}_4$  (a),  $\text{HNO}_3$  (б) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в). При очень низких плотностях тока устанавливается стационарный потенциал. Почти на всех тафелевских линиях (исключение составляют кривые для 2—5 M  $\text{HNO}_3$  и 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) имеются логарифмические участки. Для установления природы реакции, протекающей на аноде, сравнил наблюдавшиеся на опыте стандартные потенциалы с величинами стандартных потенциалов отдельных реакций (рис. 2.12).

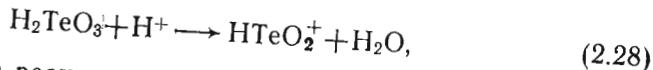
Выявлено, что характер процессов на аноде зависит от природы и концентрации кислоты. В интервале pH от 0 до 0,8 (а в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH —0,8, т. е. до концентрации 5 M) на аноде протекает реакция



При  $\text{pH} > 1,8$  имеет место другая реакция:



В интервале pH от 0,8 до 1,8 наблюдается переход от одной реакции к другой. Теллуристая кислота растворяется:



но при  $\text{pH} > 2$  эта реакция протекает медленно, что затрудняет измерение тафелевых линий.

В концентрированных растворах  $\text{HClO}_4$ , исходя из величин стационарных потенциалов, протекает более простая реакция:



В концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  благодаря окислительным

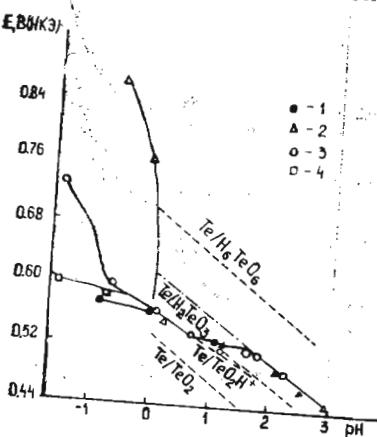
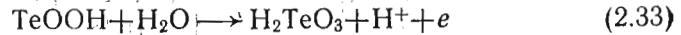
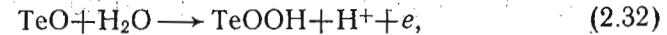
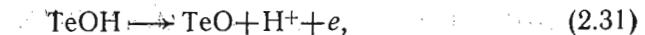
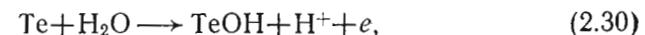


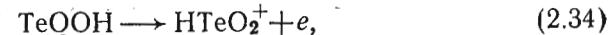
Рис. 2.12. Влияние pH на обратный потенциал теллурового анода в растворах: 1 —  $\text{HClO}_4$ ; 2 —  $\text{HNO}_3$ ; 3 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (предэлектролиз); 4 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (без предэлектролиза) [23]

свойствам азотной кислоты и оксидов азота электрод принимает смешанный потенциал. Повышение потенциала в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обусловлено примесями надсерной кислоты ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) и пероксида водорода, возникающими в ходе предэлектролиза, которые окисляют четырехвалентный теллур в шестивалентное состояние. В растворах, которые не очищались предэлектролизом, потенциал приближается к величине, характерной для системы  $\text{Te}/\text{Te}^{4+}$  (см. рис. 2.12). Если к 0,5 М очищенному электролизу раствору добавить  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то получится тафелевская линия, почти такая же, что и для 10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (см. рис. 2.11).

Агад полагает, что анодное растворение теллура протекает через следующие стадии:



или



причем, судя по величинам наклонов логарифмических участков тафелевских прямых (0,105—0,160 В), скорость определяется стадией (2.30), которая, по мнению Агада, заключается в разряде молекулы воды.

Быстрое увеличение потенциала, наблюдавшееся Агадом во всех растворах при плотности тока выше  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  (см. рис. 2.11), приписывается медленной диффузии продуктов  $\text{HTeO}_2^+$  или  $\text{Te}^{4+}$  от поверхности электрода и омическому перенапряжению вследствие накопления  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  на поверхности электрода.

На тафелевских линиях при плотности тока  $10^{-4} \text{ A/cm}^2$  рост потенциала замедляется. Агад предположил, что на логарифмическом участке тафелевской линии в электродном процессе участвуют двухатомные молекулы теллура, а при достаточно положительных потенциалах ( $\sim +0,76$  В) происходит превращение молекулярного теллура в атомарный, причем первая стадия процесса (2.30) с участием атомарного теллура протекает быстрее, чем с молекулярным.

Методом экстраполяции анодных и катодных участков тафелевских кривых до взаимного пересечения Агад [23] определил величины токов обмена для реакций (2.26) и (2.29) (табл. 2.7).

В. А. Фишман с соавт. [68] измерили анодные поляризацион-

ные кривые с монокристаллическим полированым теллуром в растворах HCl гальваностатическим методом. Поляризационные кривые теллура в растворах HCl (рис. 2.13), состоят из трех участков: при низких плотностях тока они плавно переходят на стационарный потенциал, затем наблюдается область линейной зависимости (аб), подчиняется от логарифма плотности тока, с наклоном 0,12 В, переходящая в участок (бв) резкого возрастания

Таблица 2.7. Величины токов обмена теллура в кислых растворах при температуре 30°C [23].

Реакция	Условия	Плотность тока обмена на $\cdot 10^6$ , A/cm <sup>2</sup>
$\text{Te} \rightarrow \text{Te}^{4+} + 4e$	4,5 M HClO <sub>4</sub>	3,5
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	1 M HClO <sub>4</sub>	2
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	0,1 M HClO <sub>4</sub>	1,4
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	1 M HNO <sub>3</sub>	4
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	0,1 M HNO <sub>3</sub>	2,6
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	2,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,7
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,3
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6
$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HTeO}_2^+ + 3\text{H}^+ + 4e$	0,025 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,7

потенциала при небольшом увеличении плотности тока. Этот участок соответствует пассивации поверхности электрода темной пленкой продукта. Согласно рентгеноструктурному анализу, пленка состоит из TeO<sub>2</sub> с примесью Te(OH)<sub>6</sub>. Выход четырехвалентного теллура по току близок к 100 % при плотности тока до 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>. Повышение pH смещает логарифмический участок кривой параллельно самому себе в анодную сторону; от концентрации Cl<sup>-</sup>-ионов положение этого участка не зависит. Рост pH облегчает пассивацию и она наступает при меньшей плотности тока, а увеличение концентрации Cl<sup>-</sup>-ионов оказывает обратное действие. Роль Cl<sup>-</sup>-ионов сводится к ускорению растворения пассивирующего слоя TeO<sub>2</sub> благодаря комплексообразованию (TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>). На осциллограммах переключения тока с анодного направления на катодное есть задержки потенциала, приписываемые восстановлению слоя

TeO<sub>2</sub> и ионов HTeO<sub>2</sub><sup>+</sup>, накапливающихся вблизи анода в результате растворения TeO<sub>2</sub>.

На анодных поляризационных кривых плавленого теллура 99,99 % в 0,1–8 М растворах HCl, содержащих TeO<sub>2</sub> до 0,25 М, полученных А. И. Алекперовым и Ф. С. Новрузовой [69], имеются два логарифмических участка с наклонами 0,07 и 0,202 В (рис. 2.14). Авторы предполагают, что анодное растворение теллура протекает стадийно через двухвалентное состояние:

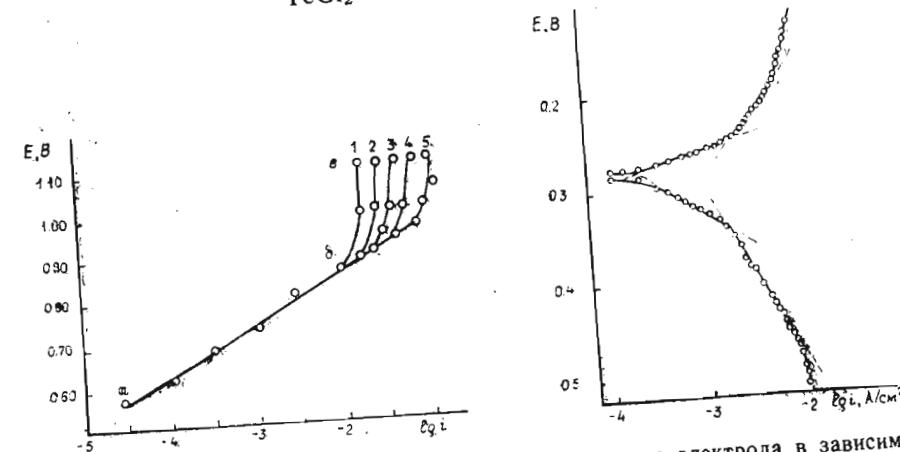
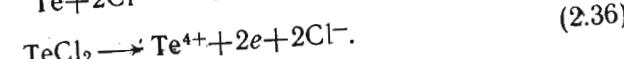
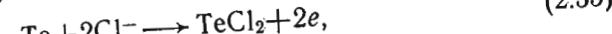
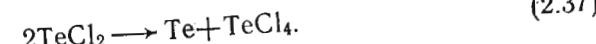


Рис. 2.13. Анодные поляризационные кривые теллурового электрода в зависимости от концентрации Cl<sup>-</sup>-ионов. 1 – 0,1; 2 – 0,4; 3 – 0,6; 4 – 1,1; 5 – 1,6 M [68]

Рис. 2.14. Анодно-катодные поляризационные кривые теллура, полученные в растворе 2 M HCl + 0,05 M TeO<sub>2</sub> [69]

Эта точка зрения развивается ими и в следующей работе [70], в которой показано, что в ходе анодного растворения теллура в 0,1–5 М растворах HCl, содержащих 0,002–0,25 М TeO<sub>2</sub>, в растворе накапливается четырехвалентный теллур, но одновременно образуется осадок элементарного теллура. Следовательно, электрохимический процесс заключается в образовании двухвалентного теллура в две одноэлектронные стадии, который затем диспропорционирует:



При невысокой концентрации кислоты на аноде образуется нерас-

творимой формы осадок теллуростойкой кислоты, сильно затрудняющий электролиз. В 2,5—5 М HCl при 30—50°C и сильном перемешивании электролита анодное растворение теллура протекает без пассивации осадками теллуростойкой кислоты и двуххлористого теллура.

В работе [69] приведены значения плотностей токов обмена для двух стадий анодного растворения теллура (2.35) и (2.36) в растворе 2 М HCl + 0,05 М TeO<sub>2</sub> при 25°C. Они равны 8,8 · 10<sup>-4</sup> и 2 · 10<sup>-4</sup> соответственно.

В [27] измерены стационарные анодные и катодные поляризационные кривые теллура, катодно осажденного на подложку из платины в 4—10 М HCl, и определены кинетические параметры электродных процессов. Анодные поляризационные кривые состоят из двух логарифмических участков с наклонами 0,04 и 0,13 В в области стационарного потенциала. Второй логарифмический участок воспроизводится хуже и он не рассматривается.

С ростом концентрации HCl анодные кривые смещаются в катодном направлении (рис. 2.15), причем  $dE_a/d\lg a_{HCl} = 0,130$  В. Экстраполяцией анодных и катодных кривых В. М. Команденко [27] определил величины равновесных потенциалов ( $E_p$ ) и токов обмена и нашел, что их зависимости от активностей Te<sup>4+</sup> и HCl соответствуют уравнениям:

$$E_p = E_o + 0,015 \lg \frac{a_{Te^{4+}}}{a_{HCl}^6}, \quad (2.38)$$

$$\lg I_0 = 0,4 \lg a_{Te^{4+}} - 0,75 \lg a_{HCl}. \quad (2.39)$$

Он предположил, что в этих экспериментальных условиях четырехвалентный теллур находится в виде аниона TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, разряд его происходит через ряд последовательных стадий:

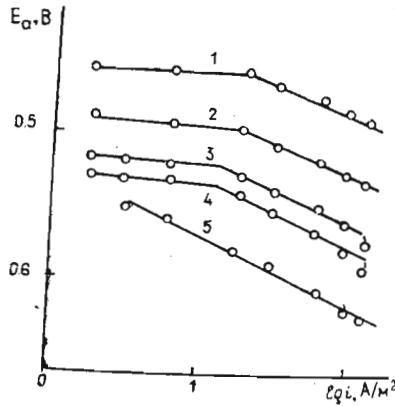
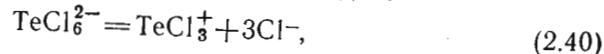
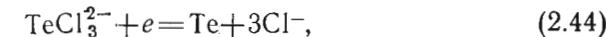


Рис. 2.15. Анодные поляризационные кривые теллура в растворах, содержащих 0,157 М TeO<sub>2</sub> и HCl. Концентрация HCl, М: 1 — 10; 2 — 8; 3 — 6; 4 — 5; 5 — 4 при 25°C [27]

От концентрации теллура положение анодных кривых не зависит. [27] определил величины равновесных потенциалов ( $E_p$ ) и токов обмена и нашел, что их зависимости от активностей Te<sup>4+</sup> и HCl соответствуют уравнениям:



при этом замедленной является стадия (2.43). Эти предположения ведут к кинетическим уравнениям:

$$i_a = K_a a_{Cl^-}^3 - \exp \frac{(2-\alpha)FE}{RT} \quad (2.45)$$

и

$$i_k = K_k a_{Cl^-}^3 - a_{Te^{4+}} \exp \frac{(2+\alpha)FE}{RT}, \quad (2.46)$$

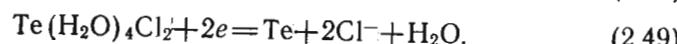
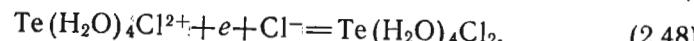
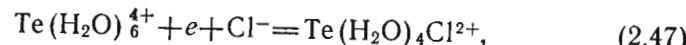
которые при  $\alpha = (1-\alpha) = 0,5$  полностью соответствуют экспериментальным данным.

Величины токов обмена для Te в солянокислых растворах, содержащих Te, при 25°C для реакции Te + 6Cl<sup>-</sup> ⇌ TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> + 4e следующие:

Условия	Плотность тока обмена, мА/см <sup>2</sup>
5,62 М HCl + 0,0628 М Te (IV)	9,1 · 10 <sup>-4</sup>
5,62 М HCl + 0,153 М Te (IV)	1,07 · 10 <sup>-3</sup>
5,62 М HCl + 0,175 М Te (IV)	1,26 · 10 <sup>-3</sup>
5,62 М HCl + 0,370 М Te (IV)	1,55 · 10 <sup>-3</sup>
4 М HCl + 0,153 М Te (IV)	3,99 · 10 <sup>-4</sup>
5 М HCl + 0,153 М Te (IV)	8,12 · 10 <sup>-4</sup>
6 М HCl + 0,153 М Te (IV)	8,92 · 10 <sup>-4</sup>
8 М HCl + 0,153 М Te (IV)	9,65 · 10 <sup>-3</sup>
1,0 М HCl + 0,153 М Te (IV)	1,17 · 10 <sup>-3</sup>

При концентрации HCl 0,1—1 М В. М. Команденко [20] наблюдал иные закономерности. Наклон анодных полулогарифмических участков кривых, полученных с осадками теллура на платине, равен 0,062—0,065 В, положение этих участков зависит от толщины осадка теллура. С ростом концентрации HCl анодные кривые смещаются в сторону менее положительных потенциалов, причем  $(\partial E_a / \partial \lg a_{HCl}) = 0,100$  В. Варьирование концентрации Te(IV) на

анодную кривую не влияет. Он предлагает следующий механизм электродных процессов:



Кинетические данные удается объяснить, если предположить, что замедленной в катодной реакции является стадия (2.48), а в анодной — (2.49):

$$i_k = K_k [\text{Te}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}] [\text{Cl}^-]^2 \exp [-(1+\alpha)FE/RT], \quad (2.50)$$

$$i_a = K_a [\text{Cl}^-]^2 \exp [2(1-\alpha)FE/RT], \quad (2.51)$$

$$\alpha = (1-\alpha) = 0.5.$$

### Щелочные растворы

Согласно работам [61, 62, 71, 72], в щелочных растворах (1 М KOH, 1 М и 9% NaOH) при анодном растворении образуется четырехвалентный теллур.

Поляризационные кривые для теллурового электрода в 0,01—3 М NaOH измерил Агад [73]. В 0,01—1 М NaOH они содержат область стационарного потенциала и один логарифмический участок с наклоном 95—128 мВ. При концентрации NaOH больше 1 М на кривых имеются два логарифмических участка с наклонами 56 и 105—120 мВ (рис. 2.16). С ростом pH стационарный потенциал становится более отрицательным, причем  $\partial E / \partial \text{pH}$  60 мВ. Стационарный потенциал при pH 14 близок к теоретическому потенциальному для реакции:

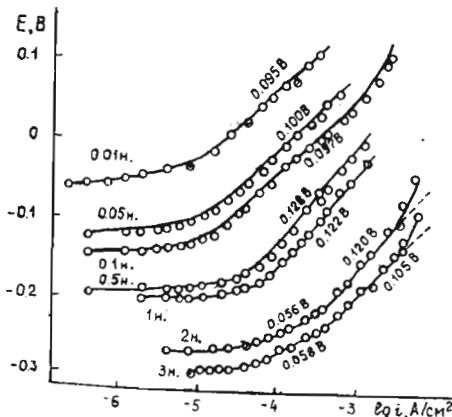
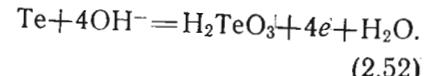
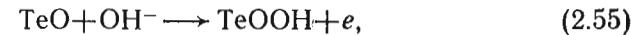
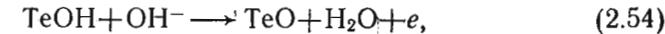
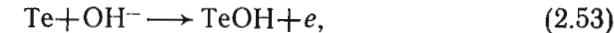


Рис. 2.16. Тафелевые линии для теллуровых анодов в растворах NaOH [73]

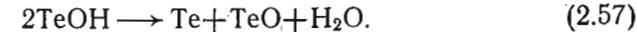
На этом основании Агад предполагает, что в щелочных растворах при анодной поляризации образуется теллуристая кислота, которая легко растворяется и не пассивирует электроды. Токи обмена для процесса (2.52) при 30°C представлены ниже:

NaOH, M	Плотность тока обмена, А/см²
0,01	$4,5 \cdot 10^{-6}$
0,05	$7,6 \cdot 10^{-6}$
0,1	$8,4 \cdot 10^{-6}$
0,5	$3,0 \cdot 10^{-5}$
1	$4,4 \cdot 10^{-5}$
2	$3,0 \cdot 10^{-5}$
3	$3,2 \cdot 10^{-5}$

Анодное окисление теллура в щелочных растворах протекает стадийно:



В 0,01—1 М NaOH исходя из величины наклона тафелевского участка кривой (0,095—0,128 В) замедленной является первая стадия (2.53), которая по Агаду заключается в разряде OH<sup>-</sup>-ионов. При концентрации NaOH больше 1 М опытные наклоны удается объяснить, если предположить, что вторая стадия (2.54) является замедленной и что TeO образуется не только электрохимически, но и химически по реакции



При повышенных плотностях тока ( $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>) теллуристая кислота не успевает растворяться, затрудняет разряд, и эта стадия снова определяет скорость. В 0,1 М NaOH при высоких плотностях тока наступает сильная омическая поляризация и наблюдается покраснение электрода, которое Агад приписал окислению теллура до TeO<sub>3</sub>.

В. М. Команденко и А. Л. Ротинян [25] измерили поляризационные кривые (анодные и катодные) теллура в чистых растворах NaOH, а также в растворах NaOH, содержащих TeO<sub>2</sub>. В более

простых экспериментальных условиях, чем в опытах Авада [73] (без очистки растворов длительным предэлектролизом, без разделения анодного и катодного пространств в ячейке и без насыщения растворов кислородом, т. е. в атмосфере воздуха), воспроизвелись результаты, полученные Авадом для растворов  $\text{NaOH}$ :  $\partial E_a / \partial \lg i_a = 0,040 - 0,045$  В и  $\partial E_a / \partial \lg [\text{OH}^-] = -0,13$ . Анодные поляризационные кривые теллура в растворах, содержащих  $\text{TeO}_2$ , близки к кривым, полученным в растворах чистой  $\text{NaOH}$  (рис. 2.17). Для них  $\partial E_a / \partial \lg i_a = 0,045$  В,  $\partial E / \partial \lg [\text{OH}^-] = -0,13$  и  $\partial E_a / \partial \lg [\text{Te}(4+)] = 0$ .

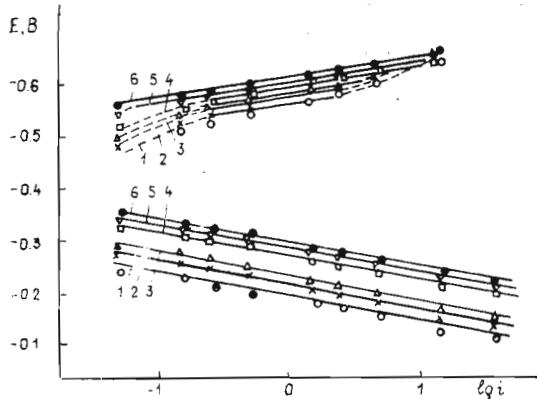
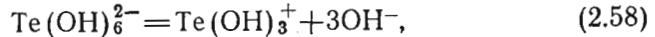


Рис. 2.17. Катодные и анодные поляризационные кривые теллурового электрода в растворах, содержащих 0,188 М  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  и различные концентрации  $\text{NaOH}$  при 25°C. Концентрация  $\text{NaOH}$ , М: 1 — 0,625; 2 — 1,125; 3 — 1,625; 4 — 2,125; 5 — 3,625; 6 — 4,625 [25]

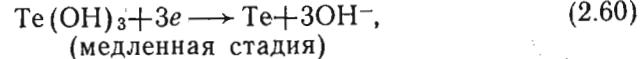
Полагая, что на отрицательно заряженной поверхности вдали от потенциала нулевого заряда теллура непосредственное восстановление аниона, например  $\text{Te}(\text{OH})_6^{2-}$ , маловероятно, авторы [25] объясняют опытные данные на основе следующего механизма. Анионы  $\text{Te}(\text{OH})_6^{2-}$  находятся в равновесии с катионами  $\text{Te}(\text{OH})_3^+$ :



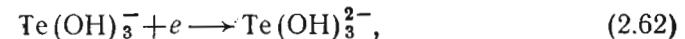
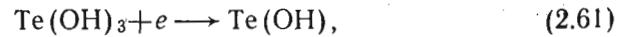
которые и разряжаются:



$\text{Te}(\text{OH})_3$  присоединяет три электрона либо сразу:



либо постадийно:



(медленная стадия)

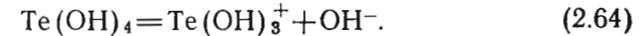


Оба варианта приводят к удовлетворительному согласию с опытом и сделать выбор невозможно.

В работе [25] экстраполяцией тафелевых участков катодных и анодных кривых найдены токи обмена для Тe в щелочных растворах, содержащих  $\text{TeO}_2$ . Токи обмена для реакции  $\text{Te} + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Te}(\text{OH})_6^{2-} + 4e$  при 25°C приведены ниже:

Условия	Плотность тока обмена, А/см <sup>2</sup>
0,625 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
1,125 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
1,625 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
2,125 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$9,5 \cdot 10^{-5}$
3,625 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
4,625 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$1,66 \cdot 10^{-4}$
2,485 М $\text{NaOH} + 0,0075$ М $\text{TeO}_2$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
2,470 М $\text{NaOH} + 0,015$ М $\text{TeO}_2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
2,440 М $\text{NaOH} + 0,030$ М $\text{TeO}_2$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
2,380 М $\text{NaOH} + 0,060$ М $\text{TeO}_2$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
2,260 М $\text{NaOH} + 0,120$ М $\text{TeO}_2$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
2,125 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
4,986 М $\text{NaOH} + 0,0069$ М $\text{TeO}_2$	$2,10 \cdot 10^{-5}$
4,976 М $\text{NaOH} + 0,0119$ М $\text{TeO}_2$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
4,959 М $\text{NaOH} + 0,0169$ М $\text{TeO}_2$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
4,908 М $\text{NaOH} + 0,0338$ М $\text{TeO}_2$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
4,836 М $\text{NaOH} + 0,0676$ М $\text{TeO}_2$	$9,1 \cdot 10^{-5}$
4,685 М $\text{NaOH} + 0,157$ М $\text{TeO}_2$	$1,20 \cdot 10^{-4}$
4,625 М $\text{NaOH} + 0,188$ М $\text{TeO}_2$	$1,38 \cdot 10^{-4}$

Анодные поляризационные кривые теллура в растворах  $\text{TeO}_2$  при небольшом избытке  $\text{NaOH}$  имеют такой же наклон [74], что и при большом избытке щелочи [25], но  $\partial E_a / \partial \lg a_{\text{Te}^{4+}} = 0,105 - 0,110$  В и  $\partial E_a / \partial \lg a_{\text{Te}^{4+}} = 0$ . Снижение концентрации щелочи не изменило кинетических закономерностей анодного процесса, но повлияло на кинетическое уравнение катодного процесса вследствие изменения состояния теллурит-ионов. При малой концентрации щелочи переносу электрона предшествует другое равновесие:



Дальнейшие стадии тождественны, но для катодного процесса замедленной является стадия



а для анодного — (2.60).

В [75] исследована катодно-анодная поляризация монокристаллического теллурового электрода в 0,1—1 М КОН от потенциала катодного растворения теллура до анодного. На анодных поляризационных кривых, измеренных от потенциалов катодного растворения теллура, имеются участки (рис. 2.18), соответствующие окислению  $\text{Te}_2^{2-}$  в  $\text{Te}$  и  $\text{Te(OH)}_6^{2-}$ . Анодное растворение теллура приписывается образованию  $\text{Te(OH)}_6^{2-}$ . Таким образом, в интервале потенциалов между катодным и анодным растворением теллуровый электрод в щелочных растворах устойчив и на нем могут протекать лишь окислительно-восстановительные процессы с участием теллурсодержащих ионов.

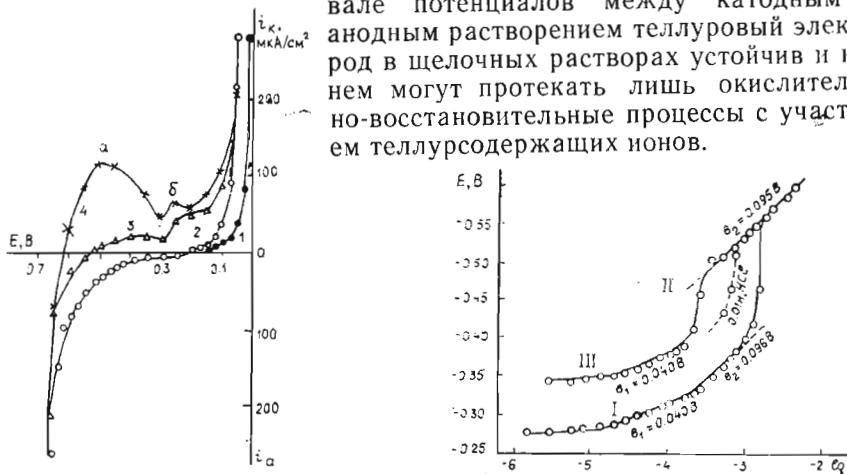


Рис. 2.18. Поляризационные кривые теллурового электрода при 25°C в 0,1 М КОН (1) и в 1 М КОН (2—4). Скорость поляризации: 1 и 2 — до постоянного тока; 3 — 0,6 В/ч; 4 — 1,2 [75]

Рис. 2.19. Тафелевские линии для теллуровых катодов в 0,005 М HCl+LaCl<sub>3</sub> [30]

Анодная поляризационная кривая теллура в 0,1 и 0,5 М КОН имеет полулогарифмический участок активного растворения, заканчивающийся областью пассивации при  $i = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  в 0,1 М КОН и  $i \sim 10^{-1} \text{ A/cm}^2$  в 0,5 М КОН [76]. Уменьшение емкости двойного электрического слоя из-за образования пассивирующего слоя по результатам импедансных измерений наступает в конце стадии активного растворения теллура.

По данным [77], в 0,05—0,5 М КОН теллур анодно растворяется с образованием  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ , причем выход по току превышает 100 % благодаря вкладу химического растворения.

В. М. Команденко [29] измерил анодные поляризационные кри-

вые теллура, электроосажденного на платину, в щелочных растворах дителлурита натрия. Угол наклона тафелевских участков  $dE_a/d\lg i \approx 0,024 \text{ В}$ . Остальные кинетические зависимости таковы:  $dE_a/d\lg a_{\text{Te}_2^{2-}} \approx 0,048—0,055 \text{ В}$  и  $dE_a/d\lg a_{\text{OH}^-} \approx -0,070 \text{ В}$ . Поэтому кинетическое уравнение анодной реакции имеет вид

$$i_a = K_a a_{\text{Te}_2^{2-}}^2 - a_{\text{OH}^-}^3 \exp(2,5FE/RT) \quad (2.66)$$

Таким образом, при анодной поляризации теллура образуются соединения четырехвалентного теллура, в некоторых случаях отмечались признаки более глубокого окисления.

Выполнено большое число поляризационных измерений, результаты которых в сопоставимых условиях совпадают. Однако трактовка одних и тех же результатов в работах разных авторов различна, что обусловлено сложностью окислительно-восстановительных систем теллура. Не исключено, что часть поляризационных данных характеризует не отдельные электронные реакции, а две или больше параллельно протекающих реакций. Дальнейший прогресс возможен путем построения парциальных поляризационных кривых для отдельных реакций, установления кинетических закономерностей, а тем самым и механизма этих реакций.

#### 2.4.3. Катодное поведение теллура

##### Кислые растворы

В кислых растворах, например в 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [79], на теллуром катоде выделяется водород и образуются политетлурид-ионы, а также элементарный теллур как продукт последующих превращений политетлуридов. Подбором условий можно направить процесс в сторону образования теллурводорода. Например, в 50 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 0°C H<sub>2</sub>Te получается с хорошим выходом [80]. Механизм и кинетика выделения водорода на теллуре освещены в работах [30, 66, 81—83].

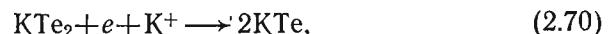
Авад [30] измерил катодные поляризационные кривые теллура в 0,003—0,02 М растворах HCl, содержащих избыток LaCl<sub>3</sub> или KCl. На кривых помимо участка стационарного потенциала при самых низких плотностях тока имеются еще три участка (рис. 2.19): участок I, соответствующий выделению водорода, участок предельного тока по ионам водорода и участок II, отвечающий образованию H<sub>2</sub>Te. При снятии поляризационной кривой в обратном направлении тоже наблюдается участок предельного тока, но с меньшей величиной. Кроме того, кривая обратного хода III проходит

выше кривой прямого хода. Агад считает, что на этом участке теллур растворяется с образованием дителлурида:



Если предположить, что замедленной является первая стадия, то можно вывести кинетическое уравнение, описывающее опытные наклоны (0,04 В при низких плотностях тока и 0,12 В при высоких плотностях тока). Плотность тока обмена для суммарного процесса  $\text{Te}_2 + 2e + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Te}_2$  в 0,003 М HCl + LaCl<sub>3</sub> составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>.

При описании механизма катодного растворения теллура в кислых растворах на участке II Агад исходит из предположений о двухатомности молекулы теллура и об участии в этом процессе ионов K<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> (концентрация H<sup>+</sup>-ионов на поверхности электрода в условиях предельного тока заметно снижена):



в объеме раствора:



Кроме того, он допускает, что стадия (2.71) является замедленной и выводит кинетическое уравнение, из которого следуют наклоны 0,04 и 0,12 В при низких и высоких плотностях тока, соответствующие опытным данным.

Изучено [20, 30] катодное поведение теллурового электрода в солянокислых растворах, содержащих теллур. На рис. 2.20 показаны катодные поляризационные кривые теллура при высокой концентрации HCl. Угол наклона полулогарифмического участка составляет ~0,022–0,24 В. Зависимости потенциалов от концентрации HCl и Te (IV) таковы:  $\partial E_{\kappa} / \partial \lg a_{\text{HCl}} = 0,070$  В и  $\partial E_{\kappa} / \partial \lg a_{\text{Te}^{(4+)}} = 0,025$  В.

При концентрации HCl меньше 1 М кинетические закономерности для катодных процессов на теллуром электроде изменяются (рис. 2.21):  $\partial E_{\kappa} / \partial \lg i_{\kappa} \approx 0,040–0,045$  В;  $\partial E_{\kappa} / \partial \lg a_{\text{HCl}} \approx 0,090$  В;  $\partial E_{\kappa} / \partial \lg a_{\text{Te}^{(4+)}} \approx 0,040–0,050$  В. Предложенный В. М. Команденко механизм восстановления четырехвалентного теллура как в кон-

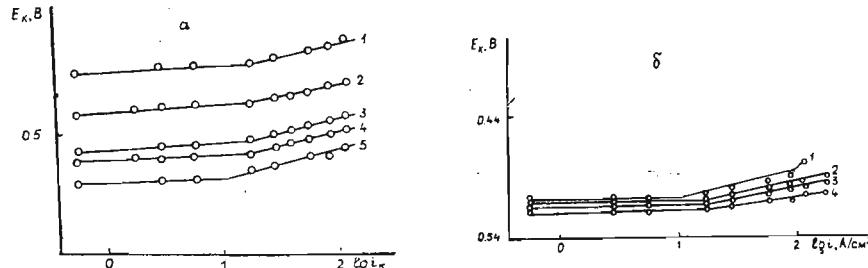


Рис. 2.20. Катодные поляризационные кривые теллура в солянокислых растворах: а — 0,157 М Te (IV); концентрация HCl, М: 1 — 10; 2 — 8; 3 — 6; 4 — 5; 5 — 4; б — 5,6 М HCl; концентрация Te (IV), М: 1 — 0,0628; 2 — 0,153; 3 — 0,175; 4 — 0,370 [27]

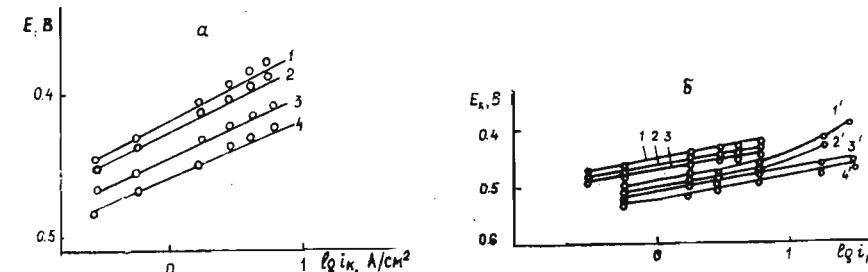
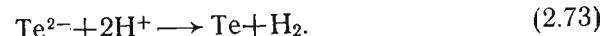


Рис. 2.21. Катодные поляризационные кривые теллурового электрода при невысокой концентрации HCl: а — 0,0209 М Te (IV). Концентрация HCl, М: 1 — 0,3; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8; б — 0,75 М HCl (1—3) и 0,6 М HCl (1'—4'). Концентрация Te (IV), М: 1 — 0,0209; 2 — 0,0277; 3 — 0,0418; 1' — 0,025; 2' — 0,0315; 3' — 0,063; 4' — 0,126 [20]

центрированных растворах HCl, так и при концентрации HCl ниже 1 М был рассмотрен выше. По его мнению, конечным продуктом восстановления четырехвалентного теллура является элементарный теллур. Однако Е. Ф. Сперанская считает [82], что восстановление четырехвалентного теллура сразу протекает с образованием теллурита, который в кислой среде катализирует выделение водорода:



Предположение о восстановлении Te (IV) до теллурита рассматривается и в полярографической литературе, в которой показано, что элементарный теллур образуется в результате химической реакции:



Эти представления используются и в работах, посвященных электроосаждению теллура из кислых растворов:  $\text{TeO}_2$  в растворе, содержащем 500 г/л  $\text{HF} + 200$  г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [84, 85],  $\text{TeCl}_4$  в безводной уксусной кислоте [86],  $\text{TeO}_2$  в 3–5 М водных и водно-спиртовых растворах  $\text{HCl}$  [69, 87]. В кислых растворах, как правило, получаются рыхлые порошкообразные губчатые осадки теллура, что можно рассматривать как косвенное подтверждение механизма с химической стадией образования теллура. Однако подбором условий можно добиться получения плотных блестящих осадков металлического теллура, прочно сцепляющегося с подложкой. Видимо, в этих условиях возможно электрохимическое восстановление  $\text{Te}$  (IV) в  $\text{Te}$ , хотя нельзя полностью исключить и образование плотных осадков теллура по механизму с химической стадией, если эта стадия протекает очень быстро и условия благоприятствуют адгезии  $\text{Te}$  подложкой. А. И. Алекперов с сотр. [69, 87] развивают новое представление, согласно которому элементарный теллур получается как по основной реакции:



так и с промежуточным образованием соединений двухвалентного теллура:



Соединения двухвалентного теллура, обнаруженные химическим и термическим анализом осадков теллура, могут образовываться и по реакции

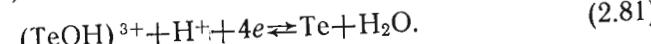


Эта реакция является равновесной и  $\text{TeCl}_2$  в определенных условиях может диспропорционировать. Это положение подтверждается анодно-катодными поляризационными кривыми теллура в кислой среде, которые имеют сложную форму с двумя тафелевскими участками (см. рис. 2.14). Однако соединения двухвалентного теллура, в частности  $\text{TeO}$ , в твердой фазе не обнаружены [88]. На этом основании в равновесные диаграммы теллура не были включены окислительно-восстановительные системы с соединениями двухвалентного теллура [15].

Электрохимический способ получения теллура из сернокислых растворов, а также механизм и кинетика его электроосаждения приведены в работе [89], в которой автор приходит к выводу о стадийном разряде гидратированных ионов теллура (IV) по схеме



В [90] показано, что увеличение кислотности среды в сернокислом растворе способствует электроосаждению теллура, причем пологий рядок реакций по ионам водорода  $\partial \lg i / \partial \lg C_{\text{H}^+} = 1$ . По мнению авторов, обнаруженная закономерность указывает на то, что в катодном акте разряда участвуют не просто гидратированные ионы теллура, а подвергшиеся гидролизу ионы теллура с образованием ионов типа  $(\text{TeOH})^{3+}$  по реакции



### Щелочные растворы

При катодной поляризации теллура в 1 М КОН появляется ярко-красный осадок дителлурида в смеси с серым порошком теллура, который возникает благодаря равновесию:



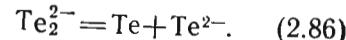
В концентрированном растворе КОН (500 г/л) в атмосфере  $\text{H}_2$  по-рошкообразный теллур не образуется [71, 91]. Предположено [78], что дителлурид в слабощелочных растворах 0,1 М КОН образуется по следующему механизму:



Возможность существования  $\text{Te}_2^{2-}$  следует из того, что однозарядные анионы  $\text{Te}^-$  изоэлектронны галоидным атомам, которые образуют двухатомные молекулы. В растворителях с высокой диэлектрической постоянной, например в воде, электростатическое отталкивание, препятствующее образованию аниона  $\text{Te}_2^{2-}$  из двух анионов теллура, настолько мало, что этот анион стабилен.

Образование политетллурид-иона в растворе гидроксида натрия и при катодной поляризации порошкового теллура на металлической подложке показано в работе [92].

Пансон [93] исследовал влияние pH на стабильность ионов  $\text{Te}_2^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ . Сочетая методы гравиметрии, полярографии и ЭДС, он определил валентность теллура ( $n$ ), переходящего в раствор при катодной поляризации. Анионы  $\text{Te}_2^{2-}$  дают только анодную полярографическую волну, тогда как анионы  $\text{Te}^{2-}$  — единую анодно-катодную волну, причем анодная и катодная части этой волны равновысокие [33] (рис. 2.22). Точкиами на этом рисунке представлены опытные данные, а кривыми — расчетные. Сплошная линия — расчет при  $K_1 = 2,27 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,9 \cdot 10^{-13}$  и  $K_3 = 2 \cdot 10^{-4}$ , а штриховая — расчет при  $K_2 = 10^{-11}$  и  $K_3 = 5,5 \cdot 10^{-11}$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации  $\text{H}_2\text{Te}$  и  $\text{H}\text{Te}^-$ , а  $K_3$  — константа равновесия реакции диспропорционирования:



Из рис. 2.22 следует, что при  $\text{pH} < 9$  главным продуктом является  $\text{H}_2\text{Te}$ , а при  $\text{pH} > 12$  —  $\text{Te}_2^{2-}$ . Между  $\text{pH} 9—12$  получается смесь  $\text{H}_2\text{Te}$  и  $\text{Te}_2^{2-}$ .

Агад [94] измерил поляризационные кривые со спектрально чистым теллуром катодом в тщательно очищенных растворах  $\text{NaOH}$  (0,005—5 М). Все кривые за исключением для 0,005 и 0,01 М  $\text{NaOH}$  (рис. 2.23, а) имеют два линейных логарифмических участка с наклонами около 40 мВ при низких и около 100 мВ при высоких плотностях тока, а также область стационарного потенциала при самых низких плотностях тока (рис. 2.23, б). На кривых для 0,005 и 0,01 М  $\text{NaOH}$  отмечается только один логарифмический участок с наклоном около 100 мВ. Так как стационарные потенциалы близки к стандартному потенциальному реакции:



и раствор окрашивается при катодной поляризации теллура в интенсивно красный цвет, характерный для политетлуроидов, то именно эта реакция, а не выделение водорода, протекает на теллуре в указанных условиях. Агад предположил, что катодное растворение теллура в щелочных растворах протекает по следующему механизму:

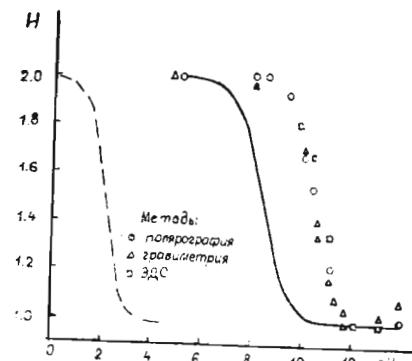


Рис. 2.22. Зависимость валентности теллура ( $n$ ) от pH [93]



и что замедленной является вторая стадия. При этих предположениях и с учетом влияния поляризации на степень заполнения поверхности электрода молекулами  $\text{NaTe}$  удается получить кинетические уравнения, приводящие к наклонам поляризационных кривых, соответствующим опытным величинам. Только в 0,005 и 0,01 М  $\text{NaOH}$  скорость определяющей является стадия разряда (первая стадия [92]). При плотностях тока более  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$ , по мнению Агада, скорость образования  $\text{Te}_2^{2-}$  превышает скорость их диффузии в объем растворителя. Это при-

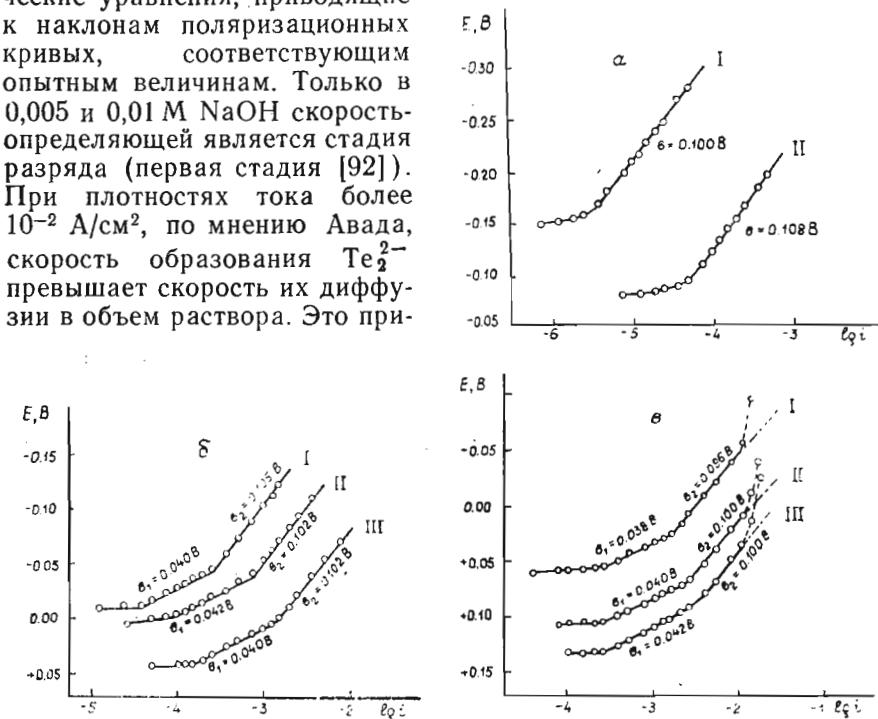


Рис. 2.23. Тафелевские линии для теллура при 25°C в растворах  $\text{NaOH}$ , М. а: I — 0,005; II — 0,01; б: I — 0,05; II — 0,1; III — 0,5; в: I — 1,0; II — 3,0; III — 5,0 [94]

водит к возникновению концентрационной поляризации, которая проявляется в загибе на поляризационной кривой при высоких плотностях тока (рис. 2.23, в).

Поляризационные кривые с одним тафелевским участком ( $\alpha \approx 100 \text{ mV}$ ) получены Агадом [95] для 0,5 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и для 0,0025 и 0,005 М  $\text{Ba(OH)}_2$ . При более высокой концентрации  $\text{Ba(OH)}_2$  (0,025; 0,05 и 0,25 М) получаются такие же кривые, как и для рас-

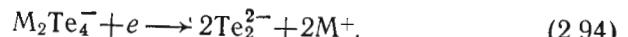
творов NaOH, и с такими же наклонами ( $\sim 40$  и  $\sim 100$  мВ при низких и высоких плотностях тока соответственно). Токи обмена для процесса  $2\text{Te}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Te}_2^{2-}$  на теллуром электроде, найденные для этих условий, представлены ниже:

Условия	Плотность тока обмена, А/см <sup>2</sup>
0,5 M NH <sub>4</sub> OH	$6,8 \cdot 10^{-6}$
0,0025 M Ba(OH) <sub>2</sub>	$2,9 \cdot 10^{-6}$
0,005 M Ba(OH) <sub>2</sub>	$7,94 \cdot 10^{-6}$
0,025 M Ba(OH) <sub>2</sub>	$7,94 \cdot 10^{-5}$
0,05 M Ba(OH) <sub>2</sub>	$1,19 \cdot 10^{-4}$
0,25 M Ba(OH) <sub>2</sub>	$3,16 \cdot 10^{-4}$
0,005 M NaOH	$2,65 \cdot 10^{-6}$
0,01 M NaOH	$3,60 \cdot 10^{-5}$
0,05 M NaOH	$3,98 \cdot 10^{-5}$
0,1 M NaOH	$7,94 \cdot 10^{-5}$
0,5 M NaOH	$1,52 \cdot 10^{-4}$
1 M NaOH	$2,00 \cdot 10^{-4}$
3 M NaOH	$2,52 \cdot 10^{-4}$
5 M NaOH	$3,10 \cdot 10^{-4}$

Расчет числа электронов  $z$ , участвующих в одном акте замедленной стадии, по уравнению

$$z = \frac{RT}{i_0 F} \left( \frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} \quad (2.90)$$

привел к неожиданному результату, а именно к  $z=2$  при низких плотностях тока, когда  $b \approx 40$  мВ, и к  $z=4$  при высоких плотностях тока, когда  $b \approx 100$  мВ. На этом основании Авад уточнил механизм процессов, протекающих на теллуром катоде в щелочных растворах, заключив, что элементарный теллур существует в виде двухатомных молекул:



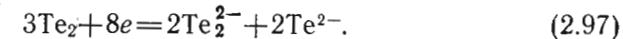
Катодная поляризационная кривая теллура в 1 M NaOH при 10°C в координатах  $E$ ,  $i$ , по данным Авада [95], до участка начала выделения водорода (около  $-2,0$  В относительно НВЭ) содержит еще три характерных участка  $a$ ,  $b$  и  $v$  при  $-0,74$ ,  $-0,93$  и  $-1,1$  В. По его мнению участок  $a$  соответствует реакции



$v$  — реакции



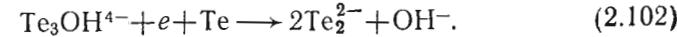
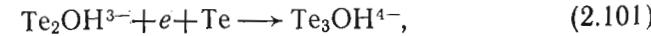
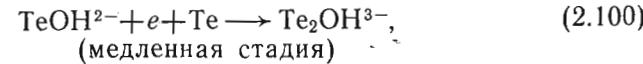
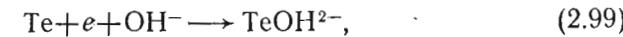
а промежуточный участок — частичной диссоциации молекул теллура с одновременным образованием ионов  $\text{Te}_2^{2-}$  и  $\text{Te}^{2-}$ :



В. М. Команденко и А. Л. Ротинян [96] повторили поляризационные измерения с теллуром катодом в щелочных растворах и установили такие кинетические закономерности: при плотностях тока  $2,6 \cdot 10^{-4}$ — $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> для не очень малых концентраций NaOH получаются прямолинейные тафелевские участки с наклоном  $0,040$ — $0,045$  В, переходящие при плотностях тока меньше  $2,6 \times 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> в область саморастворения теллура, а при плотностях тока выше  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> — в нелинейный участок кривой. Положение поляризационной кривой зависит от активности OH<sup>-</sup>-ионов ( $\partial E_k / \partial \lg a_{\text{OH}^-} = 0,035$ — $0,040$  В), а не от активности ионов натрия (по измерениям в смесях Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaOH). Следовательно, точка зрения Авада об участии ионов Na<sup>+</sup> в электродной реакции не подтвердилась. Опытным данным удовлетворяет следующее кинетическое уравнение:

$$i_k = K_k a_{\text{OH}^-} \exp(-1,5FE/RT). \quad (2.98)$$

С учетом кинетики окисления анионов Te<sub>2</sub><sup>2-</sup> в щелочных растворах в [29] сформулирован механизм электродной реакции, протекающей при катодном растворении теллура в растворах щелочей:



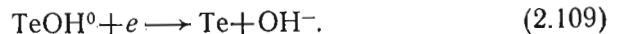
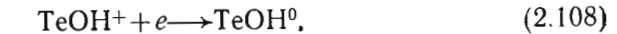
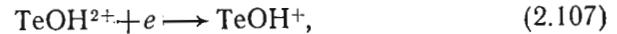
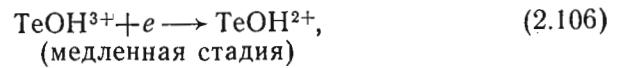
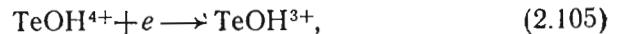
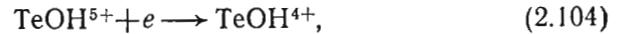
На кинетику этого процесса влияет также реакция



Авторами [25, 74] измерены катодные поляризационные кри-

вые Te, содержащие TeO<sub>2</sub>, в щелочных растворах, при этом они получили такие величины:  $\partial E_k / \partial \lg i_k = -0,032$  В;  $\partial E_k / \partial \lg [\text{OH}^-] = 0,065$  В и  $\partial E_k / \partial \lg [\text{Te}(4+)] = 0,03$  В. По их мнению, поляризационные кривые соответствуют восстановлению четырехвалентного теллура в элементарный теллур.

А. М. Беленский, К. Х. Куняшева [97] исследовали кинетические закономерности электролитического восстановления теллурута калия в 1—5 М растворах гидроксида калия на теллуром в электроде. Температурно-кинетическим методом установлено, что в области малых плотностей тока процесс тормозится только кинетическими ограничениями, а порядок реакций по ионам гидроксила равен 1; порядок катодной реакции по теллурат-ионам — первый. На основании экспериментальных данных авторы полагают, что, поскольку электродные реакции теллуром в электроде протекают на отрицательно заряженной поверхности вдали от потенциала нулевого заряда, более вероятен разряд частиц с положительным зарядом и, скорее всего, возможен разряд [TeOH]<sup>5+</sup>. Допуская, что все стадии одноэлектронные, и учитывая найденный порядок реакции по ионам гидроксила, они предлагают следующую схему электродного процесса:



По мнению авторов, кинетическое уравнение катодного процесса, отвечающее данной схеме, имеет вид

$$i_k = K_k a_{\text{Te}(\text{VI})} \cdot a_{\text{OH}}^{-1} \exp\left(-\frac{2,5FE}{RT}\right). \quad (2.110)$$

Изучая закономерности катодного электросаждения теллура, О. А. Абраков, В. М. Бигелис [98] выявили некоторые закономерности влияния природы электролита. По значениям стандартных потенциалов электролиты располагаются в ряд  $\text{HCl} > \text{спирты} + \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F} (\text{HF}) > \text{NaOH}$ , в котором потенциал выделения, определенный из поляризационных кривых, уменьшает-

ся. Наклон тафелевых участков катодных поляризационных кривых  $\partial E_k / \partial \lg i_k$  увеличивается в ряду  $\text{OH}^- (> 3\text{M}) < \text{Cl}^- < \text{R}^+ + \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{F}^- < \text{OH} (< 3\text{M})$ .

Величины токов обмена также зависят от среды. Природа ионов, участвующих в образовании комплексного иона теллура, закономерно влияет на величину перенапряжения выделения теллура. Из кислых растворов теллур катодно восстанавливается с меньшим перенапряжением, чем из щелочных. При одинаковом pH раствора электровосстановление происходит легче из солянокислых растворов, чем из сернокислых и фторидносернокислых. Переход к щелочным растворам, чем из сернокислых и фторидносернокислых. Переход к щелочным растворам, определенное как разность потенциала выделения и напряжение, определенное как разность потенциала выделения и стационарного потенциала, возрастает в ряду [98]  $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F} < \text{NaOH}$ .

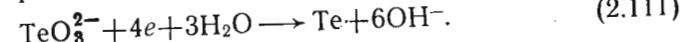
## 2.5. ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### Электровыделение и электроррафинирование теллура

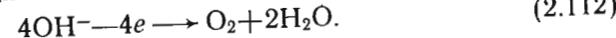
Электрохимические процессы используются для выделения теллура наряду с селеном из их полупродуктов и отходов свинцового, сернокислотного и некоторых других производств, а также для очистки теллура, в особенности от селена, электросаждением. Предложено цементировать теллур цинком из кислых растворов при комплексной переработке огарков свинцового производства с извлечением Tl, Te, Se и Co [99].

Металлический теллур осаждают электролизом щелочных растворов диоксида теллура. Согласно патенту [100], щелочной раствор  $\text{TeO}_2$  состава 19 г/л  $\text{NaOH} + 150$  г/л Te подвергают электролизу при 38°C с анодом из железа и катодом из нержавеющей стали при плотности тока 0,01—0,02 A/cm<sup>2</sup>. По данным Л. А. Сошниковой и М. Е. Езерницкой [101], оптимальными являются плотность тока  $6 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, состав электролита 60—80 г/л  $\text{NaOH} + 100$  г/л Te и температура 40—45°C.

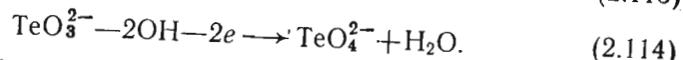
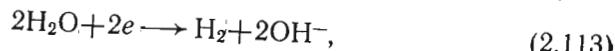
Установлено [7], что при комплексной переработке медеэлектролитного шлама, электролиз — самый распространенный способ выделения теллура из промышленных растворов. Его ведут из щелочных растворов теллурита натрия в ваннах ящичного типа с электродами из нержавеющей стали. Процесс восстановления теллура на катоде протекает по основному уравнению:



На аноде происходит окисление гидроксид-иона:



При этом на катоде и аноде возможны и побочные реакции, например:



В отечественной практике электроосаждение теллура первоначально вели при относительно высоких плотностях тока ( $400-500 \text{ A/m}^2$ ). Теллур при такой плотности тока осаждается в виде мешки, в которых и собирали теллур. Снижение плотности тока дало возможность повысить выход по току и улучшить условия выгрузки теллура. В этих условиях теллур выделяется на катоде плотным слоем и снимается при постукивании в виде легко сползающих с катода пластин.

Режимы электровыделения теллура на зарубежных заводах в принципе аналогичны и колеблются в следующих пределах [7]:

содержание теллура в электролите	$80-250 \text{ г/л}$
гидроксида натрия	$60-250 \text{ г/л}$
температура электролита	$30-50^\circ\text{C}$
катодная плотность тока	$40-110 \text{ A/m}^2$
напряжение на ванне	$1,4-2,5 \text{ В}$

Электролиз теллуровых растворов с последующей переплавкой катодного осадка позволяет получать теллур марки T-Al [5].

При электроафинировании теллура электролит удобно готовить анодным растворением теллура в щелочных растворах. В [77] исследованы закономерности анодного растворения плавленого технического теллура в растворах  $\text{NaOH}$  ( $0,05-5 \text{ M}$ ) в ванне простой конструкции с асбестовой диаграммой. Электролит перемешивали либо механической мешалкой, либо воздухом.

Скорость перехода теллура увеличивается с повышением плотности тока. Однако применение плотностей тока выше  $8 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  нежелательно из-за разогрева электролита. Оптимальная температура  $60^\circ\text{C}$ , при которой скорость растворения теллура максимальна. При слишком низкой концентрации  $\text{NaOH}$  анод покрывается слоем  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  и напряжение на ванне растет. Чем выше концентрация  $\text{NaOH}$ , тем более концентрированный раствор  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  можно приготовить. Растворение теллура происходит со 100 % выходом по току, а при концентрации  $\text{NaOH} 2-4 \text{ M}$  выход превышает 100 % из-за химического растворения теллура. Поверхность анода в 200–250 раз больше поверхности катода. Теллур на катоде осаждается только в первый момент, а затем на катоде выделяется только водород.

Из приготовленного таким способом электролита осаждали Тe на катоде из платины при плотности тока  $10^{-2} \text{ A/cm}^2$  и  $25^\circ\text{C}$ . Технический теллур, из которого изготавливали аноды для электрохимического приготовления раствора  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ , содержал, %: 0,02 Cu; 0,1 Pb; 0,05 Si; 0,05 Na; 0,05 Fe; 0,01 As; 0,05 Se и 0,05 S. В рафинированном переплавленном теллуре обнаружены  $5 \cdot 10^{-4} \text{ % Cu}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ % Pb}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{ % Fe}$ ,  $0,02 \text{ % Na}$  и  $1 \cdot 10^{-4} \text{ % Se}$ .

Таблица 2.8. Влияние плотности тока на характер осадков, полученных электролизом раствора (моль/л)  $0,5\text{Te} + 2\text{NaOH}$ , при продолжительности электролиза 1 час [104]

Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Характер осадков при температуре, $^\circ\text{C}$	
	20	60
5	Темно-серого цвета, мелкокристаллический, плотно пристает к поверхности электрода	Мелкокристаллический, рыхлый, черного цвета
10	Мелкокристаллический, недостаточно ровный, в нижней части электрода дендритообразные отложения	Крупнокристаллический, недостаточно ровный
20	Сравнительно крупнокристаллический равномерный осадок, бархатный плотный	Крупнокристаллический без дендритов, с закругленными краями
40	Крупнокристаллический неравномерный осадок с большими утолщениями по краям	Неравномерное осаждение по высоте с утолщениями по краям в виде дендритных отложений

Авторы [102], изучавшие электроосаждение теллура на платиновом катоде из щелочных растворов, показали его ускорение при увеличении концентрации теллура в электролите и при повышении температуры. На поляризационной кривой имеется участок предельного тока диффузионного характера, при достижении которого осаждение теллура сопровождается выделением водорода. При высокой концентрации теллура осадок получается порошкообразным, но плотным. При достижении предельного тока выделяющийся водород разрыхляет осадок теллура. Выход теллура по току при плотностях тока ниже предельной величины, близок к 100 %. Уменьшение тока при увеличении концентрации щелочи выявлено также и в работе [103].

А. И. Алекперовым [104] исследовано электроосаждение теллура из растворов теллурита натрия в различных условиях на платиновом электроде. Концентрация свободной щелочи существенно не влияет на качество катодных осадков. Воздействие катодной плотности тока на характер осадков приведено в табл. 2.8

В составе всех электролитических осадков теллура обнаруживается натрий, содержание которого повышается с увеличением температуры. Количество натрия в теллуре колеблется от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-2}\%$ . Наиболее вероятной причиной осаждения натрия с теллуром на катоде, как полагает автор, является разряд ионов натрия.

В катодных осадках теллура, полученных из нейтральных и слабокислых растворов с хлористым натрием, содержание натрия в осадке заметно снижается. При электролизе теллурсодержащих как солянокислых, так и неводных растворов катодные осадки содержат примеси хлора в виде хлористого теллура. Содержание хлора в катодном теллуроровом осадке в солянокислых растворах достигает до 1,5 % [104].

Теллур можно выделять на катоде и из кислых растворов. В [84] осаждение теллура вели на катоде из нержавеющей стали из растворов  $\text{TeO}_2$  в смеси  $\text{HF}$  (500 г/л) с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 г/л). Увеличение концентрации  $\text{TeO}_2$ , повышение температуры и перемешивание электролита — все это снижает катодную поляризацию при электроосаждении. Плотный осадок теллура с оловянно-металлическим блеском получается при концентрации  $\text{TeO}_2$  1,5 н., плотности тока  $0,05$ — $0,1 \text{ A}/\text{см}^2$ , температуре  $35^\circ\text{C}$  и циркуляции электролита со скоростью 60 мл/мин.

При осаждении теллура из солянокислых растворов (3—5 М  $\text{HCl}$ ) осадки получаются губчатыми или мелкозернистыми, но те и другие легко отслаиваются от подложки-платины [87]. Однако при  $90^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,02 \text{ A}/\text{см}^2$  образуются крупнозернистые темно-серые осадки. В осадках теллура найден хлор (0,4—2,4 %), предположительно в виде  $\text{TeCl}_2$  — продукта неполного восстановления четырехвалентного теллура.

А. И. Алекперов и Ф. С. Новрузова [69] показали, что поляризационные кривые при осаждении теллура на катоде из солянокислых растворов имеют область диффузионного предельного тока по теллуре. Для получения теллура с максимальным выходом по току электролиз нужно вести при плотностях тока ниже предельных, так как иначе осаждение теллура сопровождается выделением водорода. С ростом концентрации кислоты предельный ток несколько уменьшается, что обусловлено изменением состояния теллурсодержащих частиц в растворе. Электролит для осаждения теллура можно получать анодным растворением теллура в солянокислых растворах [70]. Оптимальны следующие условия: 2,5—5 М  $\text{HCl}$ , плотность тока  $0,02 \text{ A}/\text{см}^2$ , температура  $30$ — $40^\circ\text{C}$ , электролит необходимо перемешивать. Однако часть теллура с анода переходит в шлам предположительно благодаря диспропорционированию образующегося на первой стадии  $\text{TeCl}_2$ .

Установлено [86], что на угольном катоде при электролизе растворов  $\text{TeCl}_4$  в безводной уксусной кислоте образуется плотный серебристый осадок, очень прочно скрепленный с подложкой. На платиновом катоде осаждается темно-серый блестящий осадок, который легко снимается с катода. В осадке содержится хлор ( $\text{TeCl}_2$ ?), количество его зависит от плотности тока (3,9—9,4 %). Электролитические осадки теллура не содержат примесей, имеющихся в исходном теллуре ( $\text{Pb}, \text{Si}, \text{Na}, \text{Se}, \text{Bi}$ ). Уменьшается количество  $\text{Al}, \text{Mg}$  и  $\text{Fe}$ ; меди почти не снижается, а серебра увеличивается почти на порядок. Электроосаждение теллура из уксуснокислых растворов  $\text{TeCl}_4$  можно применять для получения теллура с заданным содержанием хлора (в некоторых случаях это необходимо для улучшения электрофизических свойств теллура).

По данным [105], теллур можно анодно растворять и катодно осаждать из растворов  $\text{TeCl}_4$  в абсолютном метаноле. Катодный процесс в отличие от анодного характеризуется явлением предельного тока. При использовании анода из технического теллура и катода из графита в ходе электролиза теллур с выходом по току 95—98 % переходит из анода в электролит, а из электролита очень чистым осаждается на катоде [106]. Условия: электролит 300 г/л  $\text{TeCl}_4$  в метаноле, катодная плотность тока  $0,035 \text{ A}/\text{см}^2$ , температура  $20^\circ\text{C}$ , электролит интенсивно перемешивается.

В работе [107] показана возможность получения блестящих и полублестящих теллуроровых покрытий из тартратных и лимоннокислых электролитов.

При электроосаждении теллура из кислых [108] и щелочных [109] растворов ультразвук оказывает благоприятное воздействие. Кристаллические осадки получались даже в области плотностей тока, где при обычных условиях наблюдалось выделение водорода. Например, таким способом выделенные осадки теллура из щелочных растворов отличаются гладкой поверхностью и большей коррозионной стойкостью по сравнению с теллуром, полученным при других условиях. Кроме того, стационарный потенциал теллура, осажденного в ультразвуковом поле, отрицательнее, чем на поликристаллическом компактном и электролитическом теллуре.

Надо полагать, что закономерности получения сплава теллура и селена с другими металлами аналогичны. Но при этом следует отметить, что специальных исследований, посвященных изучению электрохимического осаждения сплавов теллура по сравнению с селеном, мало.

Разработан [110] способ получения теллурида свинца электрорхимическим методом. При этом в качестве электролита применяли слабый раствор соляной кислоты ( $\text{pH } 5$ ), а источник теллурид-ионов — теллурорный электрод. Источником ионов  $\text{Pb}^{2+}$  была

пластина, подключенная к положительному полюсу батарей. Плотность тока на теллуровом электроде изменялась от 0,003 до 0,16 А/см<sup>2</sup>. При проведении процесса в течение 1,5–2 ч при плотности тока на теллуровом электроде 0,01–0,015 А/см<sup>2</sup> в ячейке образовался осадок в количестве до 5 г. Дифрактограммы PbTe, полученного прямым термическим синтезом и электрохимическим методом, идентичны.

В литературе имеются данные по электрохимическому получению сплавов теллура с селеном [111], серебром, кадмием, индием и никелем [112].

### *Использование теллура в батареях и элементах*

Теллур перспективен как катодный материал в паре с анодом из щелочного металла, в первую очередь лития, в новых источниках тока высокой энергии и мощности [113]. Теоретическая удельная энергия для пары Li/Te составляет 612 Вт·ч/кг, а практическая оценивается в 185–265 Вт·ч/кг, ЭДС равна 1,7 В. Ожидается, что эта система может обеспечить удельную мощность 550–800 Вт/кг при использовании эвтектики LiF–LiCl–LiI (470°C) в качестве электролита. Элементы на основе этой системы еще находятся в стадии научного исследования. Лабораторные макеты показали удельную мощность 5 Вт/см<sup>2</sup>, заряжаемость менее чем за 15 мин и срок службы 160 ч. При рабочей температуре 470°C литий, теллур и электролит расплавлены. Для практических конструкций это неудобно, поэтому разработаны макеты с пастовым электролитом. Паста состоит из смеси в отношении 1:1 по весу эвтектики и тонкодисперсного порошка (0,1 мкм) алюмината лития. Ее можно прессовать в горячем состоянии в механически устойчивые формы (например, диски). Пастовый электролит обладает более высоким сопротивлением (в 2–4 раза), чем чистый электролит. Если расстояние между электродами 3,2 мм, то плотности тока при разряде и заряде не превышают 2 А/см<sup>2</sup>. В макете с расплавленным электролитом толщиной 5 мм плотность тока составила 7–10 А/см<sup>2</sup>. Однако возможно улучшение свойств пастовых электролитов.

Теллур применяется, так же как и катод, в источниках тока с твердым электролитом [114]. Основную трудность — высокое сопротивление твердых электролитов — удается преодолеть применением комплексных солей. Так, удельная электропроводность RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> при 25°C равна 0,21 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Для сравнения укажем, что это почти на два порядка выше электропроводности лучших жидких электролитов на основе аprotонных органических растворителей. ЭДС элемента Ag|RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>|Te при 20°C составила 0,217 В. Она

ниже, чем у элемента с катодом из I<sub>2</sub> или RbI<sub>3</sub>, зато теллур удобнее в обращении. Показано, что скорость определяющей стадией при разряде элемента высокими плотностями тока (до 10 мА/см<sup>2</sup>) является диффузия серебра через слой продукта (Ag<sub>2</sub>Te). Коэффициент диффузии серебра в Ag<sub>2</sub>Te изменяется от ~10<sup>-7</sup> при 125°C до ~10<sup>-10</sup> см<sup>2</sup>/с при –25°C. Поэтому для увеличения площади поверхности катода он изготавливается не из чистого теллура, а из смеси порошков теллура и электролита, которая прессуется в таблетки. Элементы допускают длительный разряд токами в несколько мА/см<sup>2</sup> и могут быть перезаряжены. Однако емкость элемента при циклировании снижается до 2/3 от исходной величины после 10 циклов. Достоинство элементов с твердым электролитом в том, что они сохраняют работоспособность в широком интервале температур (до температуры плавления электролита и катодного материала) и очень компактны.

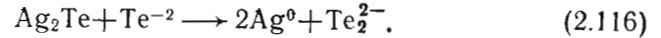
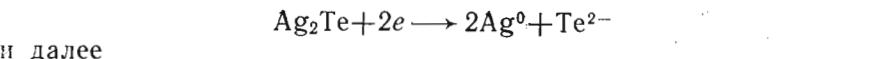
## **2.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕЛЛУРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Электрохимическое поведение теллуридов металлов в водных растворах относительно мало исследовано. Теллуриды ряда металлов, как и селениды, проявляют электрохимическую активность. Рассчитанные стандартные редокс-потенциалы теллуридов некоторых металлов приведены в главе 1 (табл. 1.7, 1.8).

На катодной поляризационной кривой теллурода серебра (рис. 2.24) в щелочном растворе имеются две волны с максимумами тока [115]. Предполагают, что первая волна соответствует восстановлению оксидных пленок на поверхности частицы порошкового материала, а не образованию политетллурода. В области потенциалов второй волны приэлектродное пространство окрашивается в характерный фиолетовый цвет, присущий дитетллурид-иону по реакции



Авторы предполагают, что образование дитетллурид-иона возможно и через образование монотеллурид-иона:



Скорость восстановления теллурода серебра возрастает с увеличением концентрации щелочи и температуры раствора.

По данным [116, 117], при анодной поляризации теллурид ме-

ди (I) в кислых растворах окисляется с образованием купри-ионов и теллура, а при катодной поляризации [116] он не разлагается, хотя образование теллурводорода термодинамически вполне вероятно.

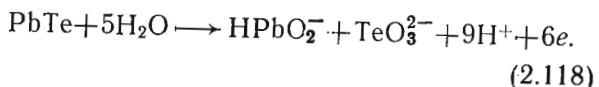
Показано [118], что при катодной поляризации теллурида цинка при плотности тока выше  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> теллурводород образуется по реакции



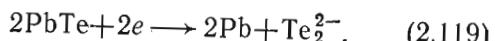
Методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых исследовано [119] электрохимическое поведение PbTe в буферных растворах с pH 4,9. В работе [120] детально изучено электрохимическое поведение образца монокристаллического теллурида свинца и показано, что оно существенно зависит от состава раствора.

Для оценки изменения состояния поверхности электрода из теллурида свинца после различных электрохимических процессов использован метод рентгеновского микроанализа.

Процесс анодного растворения теллурида свинца в щелочных растворах подчиняется уравнению Тафеля ( $b=0,06$  В) в широком интервале плотностей тока  $i=10^{-6} \div 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Процесс растворения может быть описан следующей реакцией:



Отклонение от тафелевской зависимости при катодной поляризации в 1 М NaOH, по мнению авторов [120], связано с образованием на поверхности электрода слоя, обогащенного свинцом, согласно реакции



Анодные процессы, происходящие на PbTe-электроде в 1 М солянокислых растворах, могут быть описаны так:



Катодная ветвь поляризационных кривых в 1 М соляной кислоте представляет собой тафелевскую прямую ( $b=0,06$  В) в интер-

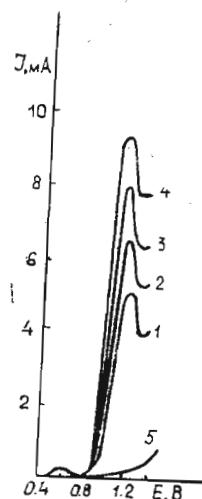
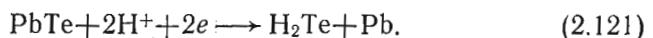


Рис. 2.24. Катодная поляризационная кривая теллурида серебра в щелочном растворе NaOH, М: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4,3; 5 — фон [115]

вале плотностей тока  $10^{-6} \div 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. При более отрицательных потенциалах PbTe может восстанавливаться с образованием теллурводорода:



В 1 М растворе хлорида натрия PbTe анодно окисляется по реакции



а при катодной поляризации происходит следующее:



## 2.7. ЦЕМЕНТАЦИЯ ТЕЛЛУРА

Теллур (IV), как и селен (IV), восстанавливается из водных растворов амальгамами металлов и более отрицательными металлами.

Исследован процесс цементации теллура (IV) амальгамой кадмия в растворах соляной, азотной кислот и аммиака [121, 122]. Показано, что теллур (IV) восстанавливается амальгамой кадмия при концентрации соляной кислоты, превышающей 0,1 г-экв/л. При более низкой концентрации кислоты теллур (IV) гидролизуется с образованием труднорастворимого осадка диоксида, вследствие чего процесс цементации прекращается. Начиная с концентрации, равной 4 г-экв/л, происходит восстановление теллура (IV) и ионов водорода. Но при этом выход теллура по кадмию всегда выше 100 %. Например, при использовании 10 М HCl выход теллура составляет 144,7 %. Единственной причиной завышенного выхода теллура, как считают авторы, является участие ртути в реакции восстановления.

В сернокислых растворах при концентрации выше 0,1 н. теллур (IV) восстанавливается амальгамой кадмия со 100 % выходом, что указывает на отсутствие побочных процессов восстановления ионов водорода и окисления ртути.

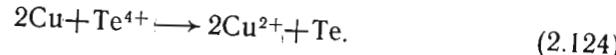
Процесс цементации теллура (IV) в азотнокислой среде протекает более сложно. В 1—3 н. растворах азотной кислоты теллур (IV) восстанавливается амальгамой кадмия со 100 % выходом по кадмию. В более крепких растворах азотной кислоты наряду с теллуром (IV) восстанавливается и ион  $\text{NO}_3^-$ , соответственно снижается выход теллура, а в 8 н. азотной кислоты процесс восстановления теллура (IV) снижается и увеличивается восстановление азотной кислоты.

Теллур (IV) в аммиачной среде также восстанавливается со

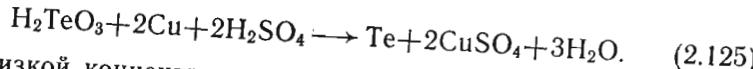
100 % выходом по кадмию, однако скорость цементации существенно ниже.

В работе [121] показано также, что при восстановлении теллура (IV) амальгамой кадмия в различных средах элементарный теллур в осадках отсутствует, поскольку первоначально образующийся элементарный теллур взаимодействует с металлической ртутью и превращается в теллурит ртути.

По данным [123], теллур (IV) из сернокислых растворов цементируется медным порошком по реакции



Изучено влияние концентрации серной кислоты (15—50 г/л) и температуры (20—80°C). Установлено, что на процесс цементации теллура (IV) и селена (IV) большое влияние оказывает концентрация кислоты в исходном растворе. При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 г/л извлечение теллура (IV) из раствора составляет 95,6 %. Положительное влияние кислоты авторы объясняют ее участием в реакции цементации:



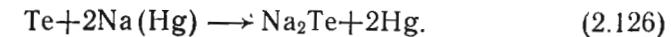
При низкой концентрации кислоты в слое, прилегающем непосредственно к поверхности цементатора (порошка меди), концентрация серной кислоты настолько снижается, что происходит разложение теллуростойкой кислоты с образованием диоксида теллура, который покрывает поверхность цементирующего металла и затрудняет процесс цементации.

Выявлено [7], что извлечение теллура (IV) при цементации медным порошком возрастает с повышением температуры раствора, а с увеличением концентрации меди (II) в растворе — уменьшается. Теллур (VI) восстанавливается при температурах около 100°C с меньшей скоростью, чем теллур (IV). При совместном присутствии теллура (IV) и селена (IV) в кислом растворе сначала преимущественно цементируется теллур.

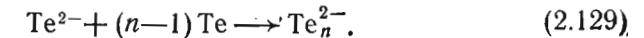
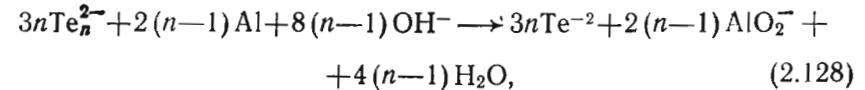
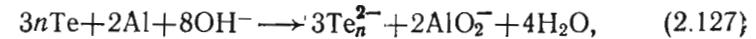
Теллурат- и теллурит-ионы из растворов гидроксида калия цементируются алюминиевым порошком, скорость цементации резко возрастает с увеличением концентрации гидроксида калия [124]. Но теллурат-ион восстанавливается с меньшей скоростью. Теллур (IV) в щелочных растворах цементируется легче, чем селен (IV).

Исследована [125] цементация теллура из содово-поташного промышленного раствора цинком и алюминием. Цементация теллура цинком идет медленно, а алюминием довольно быстро и完全. При этом степень извлечения теллура достигает 99,5 %.

Элементарный теллур восстанавливается амальгамой натрия с образованием теллурида натрия [126]:



Установлена возможность восстановления элементарного теллура, как и селена, в щелочной среде порошкообразным алюминием [127]. Авторы предлагают следующий механизм цементации:



Анализ кинетических кривых, снятых при формировании халькогенидного раствора, показал, что процесс восстановления халькогенов можно разделить на три этапа:

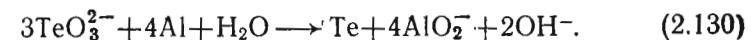
1. Период цементации, соответствующий преимущественно протеканию реакции (2.127), имеющей сложный характер.

2. Преобладание в растворе халькогенидных ионов. Перенос халькогенов халькогенидами в виде полихалькогенидов к поверхности алюминия.

3. Полный переход твердого теллура в раствор и в монохалькогенид-ион при наличии избыточного количества алюминия.

Авторы полагают, что взаимодействие двух твердых фаз (теллура и алюминия) происходит через сорбцию атомарного водорода на поверхности твердого тела.

Возможна цементация теллура алюминием и из раствора четырехвалентного теллура:



При избытке алюминия могут протекать реакции (2.127)—(2.129).

## 2.8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТЕЛЛУРА

Электрохимические методы определения теллура в основном аналогичны методам определения селена, поскольку эти элементы сходны по химическим свойствам и анализируются практически одинаково. Однако некоторые отличия в свойствах теллура и се-

лена позволяют осуществить их раздельное определение при совместном присутствии.

Как было отмечено ранее, электрохимическое поведение теллура на ртутно-капающем электроде исследовано относительно полно и эти данные широко используются в аналитических целях.

В работах [128, 129] изучена возможность определения теллура (IV) с предварительным электролитическим накоплением на стационарном ртутном электроде методами импульсной и переменно-токовой полярографии.

Для концентрирования следов веществ на стационарном ртутном микроэлектроде и повышения селективности вольтамперометрического метода могут быть использованы химические реакции с участием материала электрода. В этой связи в [130] предложен метод определения теллура на стационарном ртутном микроэлектроде в кислых растворах. Е. Я. Нейманом с соавт. [131] разработан способ определения теллура методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде.

В [132] подробно описываются амперометрические методы определения теллура с применением йодида калия, серосодержащих органических реагентов, образующих с теллуром (IV) комплексные соединения, а также окислителей.

Л. Б. Агасяном с сотр. разработаны методы кулонометрического определения теллура, основанные на прямом его титровании генерированными ионами гипобромита [133], титана (III) [134], и методы косвенного кулонометрического определения с использованием окислителей  $\text{KMnO}_4$  и последующим титрованием непрореагировавшего окислителя генерированным железом [135]. Теллур (IV) также анализируют кулонометрическим методом при контролируемом потенциале в фосфатном буферном фоне ( $\text{pH} 5,9$ ) с употреблением платинового ( $E = -0,6 \text{ В}$ ) и золотого ( $E = -0,9 \text{ В}$ ) электродов, в ацетатном ( $\text{pH} 4,1$ ) и аммиачном ( $\text{pH} 9,0$ ) буферных фонах с применением  $\text{Ag}(\text{Hg})$ -электрода ( $E = -0,55 \text{ В}$  и  $0,8 \text{ В}$  соответственно) [136]. Продолжительность одного определения 10–15 мин.

Существуют потенциометрические методы определения теллура (IV) с использованием периодата калия [137] и бихромата калия [138].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 1310 с.
2. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.
3. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. Т. 1. 824 с.
4. Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 257 с.

5. Кудрявцев А.. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1968. 339 с.
6. Букетов Е. А., Малышев В. П. Извлечение селена и теллура из медеэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука, 1969. 204 с.
7. Сошинкова Л. А., Купченко М. М. Переработка медеэлектролитных шламов. М.: Металлургия, 1978. 200 с.
8. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г., Косовер В. М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
9. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.; Л.: Химия, 1966. 631 с.
10. Назаренко И. И., Ермаков А. И. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 248 с.
11. Иофа Б. Е., Ридван М., Брюханов А. // Вестник МГУ. 1969. Вып. 6. С. 47.
12. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 279 с.
13. Оболончик В. А., Лашкарев Г. В. Селениды и теллуриды редкоземельных металлов и актиноидов. Киев: Наукова думка, 1966. 162 с.
14. Latimer W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution. N. Y., 1952. 420 p.
15. Pourbaix M. Atlas d'équilibres electrochimiques à 25°C. Paris, 1963. 560 p.
16. De Bethune A. J., Lound N. A. Encyclopedia of Electrochemistry. N. Y., 1964. 740 p.
17. Хомутов Н. Е. // Итоги науки и техники. Серия электрохимия. М., 1966. Т. 1. С. 7.
18. Issa I., Khalifa H., Awad S. A. // J. Indian Chem. Soc. 1957. V. 34. P. 275.
19. Getman F. H. // Trans. Am. Electrochem. Soc. 1933. V. 64. P. 206.
20. Команденко В. М. // Журн. прикл. хим. 1971. Т. 44. С. 523.
21. Невский О. Б., Герасимов А. Д., Дьячкова Н. Н. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 624.
22. Schuhmann R. // J. Am. Soc. 1925. V. 47. P. 356.
23. Awad S. A. // Electrochim. Acta. 1968. V. 13. P. 925.
24. Kasarnowsky J. // Z. physik. Chem. 1924. Bd. 109. S. 287.
25. Команденко В. М., Ротинян А. Л. // Журн. прикл. хим. 1966. Т. 39. С. 123.
26. Яковleva В. С., Андреев Э. Н. // Уч. зап. ЛГПИ им. Герцена. 1959. Т. 160. С. 181.
27. Команденко В. М. // Журн. прикл. хим. 1970. Т. 43. С. 2480.
28. Kasarnowsky J. // Z. anorg. Chem. 1923. Bd. 128. S. 17.
29. Команденко В. М. // Электрохимия. 1971. Т. 7. С. 1255.
30. Awad S. A. // Z. phys. chem. 1962. V. 66. P. 890.
31. Panson A. J. // J. phys. chem. 1964. V. 68. P. 1721.
32. Lingane J. J., Niedrach L. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 4115.
33. Panson A. J. // J. phys. chem., 1963. V. 67. P. 2177.
34. Lingane J. J., Niedrach L. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 196.
35. Dolezal J. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1956. Т. 21. Р. 251.
36. Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшкова Л. С. // Тр. ин-та металлургии УФАН СССР. 1954. № 1. С. 161.
37. Быков И. Е., Горшкова Л. С. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. 1958. № 4. С. 62.
38. Norton E., Stoermer R. W., Medalia A. I. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1827.
39. West Ph. W., Dean J., Breda E. J. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1948. V. 13. P. 1.
40. Hans W., M. von Stackelberg // Z. Elektrochem. 1950. V. 54. P. 62.
41. Jaselskis B., Lanese J. // J. inor. and nucl. chem. 1962. V. 24. P. 399.

42. Жданов С. И., Пац Р. Г. Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 947.
43. Schwoer L., Suchy K. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1935. V. 7. P. 25.
44. Schmidt H., von Stackelburg M. // J. polarogr. Soc. 1962. V. 8. P. 49.
45. Сперанская Е. Ф. // Журн. анал. хим. 1962. Т. 17. С. 347.
46. Gokhstein A. I. // Polarography. 1966. V. 1. P. 661.
47. Быков И. Е., Зелянская А. И. // Изв. Вост. фил. АН СССР. 1957. № 2. С. 47.
48. Быков И. Е., Зелянская А. И., Горшкова Л. С. // Тр. ин-та металлургии УФ АН СССР. 1958. № 2. С. 275.
49. Пац Р. Г., Васильева Л. Н. // Методы анализа с использованием полярографии переменного тока. М.: Металлургия. 1964. С. 84.
50. Баевшов А., Бейбитова А. Д., Баевшова А. К. // Физико-химические методы разделения, получения и анализа металлов. Алма-Ата: Наука, 1988. С. 63.
51. Жданов С. И., Пац Р. Г. // Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 1092.
52. Сонгина О. А., Шарипова Н. С. // Химия и технология халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1982. С. 202.
53. Баевшов А., Фигуринайт И. В., Бейбитаова А. Д., Журинов М. Ж. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1986. № 4. С. 117—119.
54. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1965. 510 с.
55. Sadek H., Issa R. M., Abd-el-Nabey B. A. // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. P. 401.
56. Issa R. M., Abd-el-Nabey B. A. // Z. analyt. Chem. 1967. V. 231. P. 339.
57. Баевшов А., Бейбитаева А. Д., Букетов Е. А. // Цветные металлы. 1986. № 1. С. 28.
58. Венстрем Е. К., Ребиндер П. А. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 68. С. 329.
59. Карпацев С., Стромберг А. // Acta physicochim. URSS. 1940. V. 12. С. 523.
60. Рыбаков Б. Н., Маслова Г. В., Синяговская Л. А. // Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1237.
61. Кузнецов В. А., Аксенов В. И., Клевцова М. П. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. С. 763.
62. Букун Н. Г., Укше Е. А. // Журн. физ. хим. 1963. Т. 37. С. 1401.
63. Ukshe E. A., Bikun N. G., Leikis D. I., Frumkin A. N. // Electrochim. Acta. 1964. V. 9. P. 431.
64. Gallo G. // Gazz. 1905. V. 35, N 11. P. 266; Atti Linc. 1905. V. 14 (5), N 1. P. 105.
65. Winterling A. // Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 1940. № 11. P. 223.
66. Khalifa H., Issa I. M. // J. Indian. Chem. Soc. 1957. V. 34. P. 87.
67. Имамов Т. Х., Абраров О. Н. // Узб. хим. журн. 1965. № 6. С. 41.
68. Фишиман В. А., Лайнер В. И., Ерусламчик И. Г. // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 304.
69. Алексперов А. И., Новрузова Ф. С. // Там же. С. 97.
70. Алексперов А. И., Новрузова Ф. С., Бабаева М. А. // Азерб. хим. журн. 1971. № 2. С. 129.
71. Le Blanc M. // Z. Electrochem. 1905. Bd. 11. S. 813.
72. Reichstein D. // Z. phys. chem. 1921. V. 97. P. 259.
73. Awad S. A. // Electrochim. Acta. 1962. V. 7. P. 677.
74. Команденко В. М., Ротинян А. Л. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 723.
75. Файзулин Ф. Ф., Кузовенко С. В. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 736.
76. Никитин Е. В., Кузовенко С. В., Файзулин Ф. Ф. // Электрохимия. 1971. Т. 7. С. 1062.
77. Алексперов А. И., Бабаева М. А. // Азерб. хим. журн. 1971. № 1. С. 133.
78. Müller E., Lucas R. // Z. Electrochem. 1905. V. 11. P. 524.
79. Пат. 3585115 США, 1971.
80. Dennis L. M., Anderson R. P. // J. Am. Soc. 1914. V. 36. P. 896.
81. Attmar I. A., Awad S. A. // Electrochim. Soc. 1956. V. 103. P. 182.
82. Сперанская Е. Ф. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1212.
83. Команденко В. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Вып. 15. С. 1835—1839.
84. Имамов Т. Х., Абраров О. // Узб. хим. журн. 1965. № 5. С. 53.
85. Бигелис В. М., Быкова Е. М., Абраров О. А. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 1. С. 139.
86. Алексперов А. И. // Электрохимия. 1968. Т. 4. С. 847.
87. Алексперов А. И., Бабаева М. А. // Докл. АН АзербССР. 1968. Т. 24. С. 16.
88. Dutton W. A. // Cooper W. Ch., Chem. Revs. 1966. V. 66. P. 657.
89. Команденко В. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1969. Т. 12. № 6.
90. Быкова Е. М., Бигелис В. М., Абраров О. А. // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 7. С. 1163.
91. Müller E., Nowakowski R. // Z. Elektrochem. 1905. Bd. 11. S. 931.
92. Рахимбеков А. Ж., Баевшов А., Букетов Е. А. // Тез. докл. республ. научно-практ. семинара «Применение процессов поляризации и растворения порошков и суспензий в водной среде». Караганда, 1981. С. 20.
93. Panson A. J. // J. phys. chem. 1964. V. 68. P. 1721.
94. Awad S. A. // J. Electrochim. Soc. 1961. V. 108. P. 468.
95. Awad S. A. // J. Electrochim. Soc. 1962. V. 109. P. 865.
96. Команденко В. М., Ротинян А. Л. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 552.
97. Беленый А. М., Куняшева К. Х. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1974. Т. 17, № 1. С. 80.
98. Абраров О. А., Бигелис В. М. // Электроосаждение селена и теллура. Ташкент: ФАН, 1976. 96 с.
99. Гладышев В. П., Глотко Е. Д., Малахов В. В., Савичев Е. И. // Металлургия и хим. промышленность Казахстана. 1959. Т. 4. С. 54.
100. Пат. 2258963 США, 1941.
101. Сошинкова Л. А., Езерницкая М. Е. // Цветн. металлы. 1962. Т. 35. С. 60.
102. Хан О. А., Салтовская Л. А. // Журн. прикл. хим. 1960. Т. 33. С. 2143.
103. Симонов Г. А., Смирнова Л. К., Ротинян А. Л. // Журн. прикл. хим. 1963. Т. 36. С. 1291.
104. Алексперов А. И. // Журн. прикл. хим. 1973. Т. 46. С. 2519—2522.
105. Алексперов А. И., Новрузова Ф. С. // Азерб. хим. журн. 1969. № 1. С. 114.
106. Алексперов А. И., Бабаева Э. Э. // Там же. 1966. № 5. С. 127.
107. Парманов Т. И., Бигелис В. М., Абраров О. А. // Докл. АН УзССР. 1982. № 2. С. 19—21.
108. Кадыров Р. К., Расулов К. Р. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 1843.
109. Расулов К. Р., Кадыров Р. К. // Узб. хим. журн. 1973. № 6. С. 21.
110. Угай Я. А., Дынник А. П., Игнатович С. Д., Авербах Е. М. // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 10. С. 1626.
111. А. с. 275633 СССР / И. В. Яницкий, Э. И. Пацаускас, Д. И. Мицкевичус. Опубл. в Б. и. 1970. № 22.
112. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. И. // Итоги науки и техники. Серия электрохим. 1980. Т. 16. С. 3.
113. Cairns E. J., Shimatoke H. // Science. 1969. V. 164. P. 1347.
114. Müller E., Nowakowski K. // Z. Elektrochem. 1905. Bd. 11. S. 931.
115. Угорец М. З., Угорец В. М., Баевшов А., Семина О. И. // Журн. прикл. хим. 1986. Т. 59, № 5. С. 1115.
116. Макаров Г. В., Батракова Ю. А., Насипкалиева Ш. К., Федорченко В. И. // Журн. прикл. хим. 1980. Т. 53, № 7. С. 1542.

117. Грейвер Т. Н., Зайцев Ю. А., Крылова М. С. // Цветные металлы. 1970. № 2. С. 10.
118. Фишман В. А., Лайнер В. И., Ерусалимчик И. Г. // Электронная техника. 1968. Сер. 14. Вып. 6. С. 93.
119. Strehbloco H. H., Bettini M. J. // Electrochim. Soc. 1980. V. 127. P. 847.
120. Данилова М. Г., Свешникова Л. Л., Репинский С. М. // Электрохимия. 1987. № 1. С. 51.
121. Сперанская Е. Ф., Шевченко Е. С. // Изв. вузов СССР. Химия и химическая технология. 1961. Т. 4, № 4. С. 545.
122. Сперанская Е. Ф. // Электрохимические процессы на ртутном и амальгамных электродах. Алма-Ата: Наука, 1978. 231 с.
123. Кабанова Л. М., Теплякова Б. В. // Цветные металлы. 1964. № 7. С. 65.
124. А. с. 165309 СССР / Т. Н. Грейвер, А. М. Беленький, В. М. Косовер и др. Опубл. в Б. и. 1964. № 18.
125. Еремин Н. И. // Бюл. Цветная металлургия. 1962. № 2 (199). С. 27.
126. Усенова З. М., Ерденбаева М. И. // Тр. ин-та металлургии и обогащения. АН КазССР. 1964. Т. 12. С. 172.
127. Остробород М. Д., Грейвер Т. Н. // Изв. вузов СССР. Цветная металлургия. 1966. № 6. С. 97.
128. Каплан Б. Я., Резакова А. С. // Журн. анал. хим. 1966. Т. 21, № 9. С. 1268.
129. Каплан Б. Я., Пац Р. Г., Салихджанова Р. М.-Ф // Вольтамперометрия переменного тока. М.: Химия, 1985. С. 264.
130. Торопова В. Ф., Полякова Ю. Н., Наумова Е. А. и др. // Журн. анал. хим. 1980. Т. 35, № 2. С. 296.
131. Нейман Е. Я., Долгополова Г. М. // Зав. лаб. 1975. Т. 41, № 5. С. 531.
132. Сонгина О. А., Захаров В. А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979. 303 с.
133. Агасян Л. Б., Николаева Е. Р., Агасян П. К. // Вестник МГУ. 1966. № 5. С. 96.
134. Агасян Л. Б., Николаева Е. Р., Агасян П. К. // Журн. анал. хим. 1967. Т. 22, № 6. С. 904.
135. Агасян П. К., Денисова А. Н., Агасян Л. Б. // Зав. лаб. 1968. Т. 34, № 2. С. 129.
136. Агасян Л. Б., Юрченко А. Г., Агасян П. К. // Журн. анал. хим. 1967. Т. 22, № 2. С. 229.
137. Сырокомский В. С., Князева Р. Н. // Зав. лаб. 1953. Т. 16, № 9. С. 1041.
138. Хакимова В. К., Агасян П. К. // Узб. хим. журн. 1960. № 6. С. 21.

## Глава 3

### ПОЛОНИЙ

#### 3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛОНИИ

Полоний — редкий, радиоактивный химический элемент, имеет порядковый номер 84, открыт в 1898 г. известными физиками Пьером Кюри и Марией Склодовской-Кюри. Из-за недоступности свойства этого элемента и его соединений изучены недостаточно [1—3].

Полоний серебристо-белый, блестящий металл с высокой электропроводностью, вследствие высокой радиоактивности дает в темноте светло-голубое свечение. Известно 27 изотопов полония с массовыми числами 192—218, период их полураспада в зависимости от массового числа изотопа колеблется от  $10^{-7}$  с до 100 лет. Наиболее доступным изотопом, применяющимся в химии, является полоний-210.

Ранее полоний получали из урановых руд и из отходов радиевых. Впервые его выделили из урановой смолки в количестве 0,1 мг на 1 тонну. В настоящее время изотопы Po-209, Po-210 в основном получают облучением висмута нейтронами (в атомных реакторах) или заряженными частицами. Исходным сырьем при этом служит висмут-209. Затем полоний отделяют от висмута возгонкой или различными химическими методами.

Полоний существует в виде двух аллотропических модификаций:  $\alpha$ -модификация (низкотемпературная форма имеет простую кубическую форму),  $\beta$ -модификация (устойчива при более высокой температуре, ей свойственна простая ромбоэдрическая структура). Известно, что температура превращения  $\alpha$ -полоний  $\rightarrow$   $\beta$ -полоний равна  $54 \pm 1,5^\circ\text{C}$ , а температура перехода  $\beta$ -полоний  $\rightarrow$   $\alpha$ -полоний —  $18 \pm 1,5^\circ\text{C}$ , т. е. средняя температура перехода составляет примерно  $36^\circ\text{C}$ . Изучение химических свойств полония осложняется интенсивным  $\alpha$ -излучением, разрушающим растворы и твердые вещества, сопровождающимся большим тепловыделением.

По химическим свойствам полоний — аналог теллура, в своих соединениях преимущественно двух- и четырехвалентен. Не исключено наличие валентностей, равных 3 и 6. Он медленно окисляется на воздухе при комнатной температуре, а при высоких температурах скорость окисления возрастает и основным продуктом реакции становится диоксид полония. Полоний растворяется в концентрированных азотной, серной, соляной и селеновой кислотах, т. е. проявляет четко выраженные металлические свойства. Он более благородный металл по сравнению с серебром, поэтому легко вытесняется серебром из раствора.

Полоний с водородом образует соединение  $H_2Po$ . Довольно хорошо изучено его кислородсодержащее соединение — диоксид полония  $PoO_2$ . При анодном окислении его раствора может образоваться и триоксид полония  $PoO_3$ . При пропускании через растворы  $PoCl_2$  или  $PoCl_4$  сероводорода получают сульфид полония. Известны полониды ряда металлов:  $ZnPo$ ,  $PbPo$ ,  $Na_2Po$ ,  $NiPo$ ,  $PtPo_2$  и др., а также сульфит полония  $PoS_3$ , селенит полония  $PoSeO_3$ . Полоний взаимодействует с галогенами, образуя соответствующие соединения  $PoF_6$ ,  $PoCl_2$ ,  $PoCl_4$ ,  $PoBr_2$ ,  $PoI_4$ .

Так как полоний обладает радиоактивностью, количественное определение его производят путем измерения  $\alpha$ -активности, исходя из известного периода полураспада.

Области применения полония малоизучены и, естественно, они связаны с его радиоактивностью, т. е.  $Po$  используется в нейтронных источниках с низкой  $\gamma$ -активностью. Он также применяется как источник тепла, выделяемого в результате поглощения  $\alpha$ -частиц внутри источника и его контейнера. Удельное тепловыделение  $Po-210$  составляет 140 Вт/г. Такие источники тепла нашли применение в термоэлектрических генераторах тока для космических аппаратов. При этом тепло, выделяемое радиоактивным полонием в термоэлектрических элементах, превращается в электрическую энергию, т. е. в таком генераторе тока отсутствуют движущиеся детали. Мощность полониевых термоэлектрических генераторов примерно 1 кВт.

Изотоп полоний-210 употребляется в энергетических установках некоторых искусственных спутников, например на советских спутниках «Космос-84» и «Космос-90» и на «Луноходе-2», обладает перед другими источниками излучения двумя основными преимуществами. Во-первых, альфа-частица достаточно массивна и, следовательно, несет много энергии. Во-вторых, излучатели практически не требуют специальных мер защиты, так как проникающая способность и длина пробега альфа-частиц минимальна. Основной его недостаток — относительно малый период полураспада —

всего 138,4 сут — естественный предел срока службы радиоизотопных источников с полонием. Полоний также применяется в зональных свечах двигателей внутреннего сгорания. При этом излучаемые полонием-210 альфа-частицы облегчают включение двигателей.

Работа с полонием требует соблюдения особых мер предосторожности, поскольку он один из опасных радиоактивных элементов, излучение которого может вызвать лучевое поражение организма, с полонием работают в герметичных боксах. Кроме того, полоний диффундирует даже из твердых препаратов и таким образом загрязняет окружающее пространство. Стеклянные сосуды, в которых содержатся растворы полония, быстро разрушаются (появляются трещины), поэтому их необходимо часто менять. Сосуды должны иметь отверстие для уравновешивания давления, так как полониевые растворы постоянно выделяют взрывчатые газы. Все это максимально затрудняет исследование свойств растворов полония.

### 3.2. СТАНДАРТНЫЕ И ФОРМАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЛОНИЯ

Электрохимия полония изучена относительно слабо. Обусловлено это его недоступностью в количествах, достаточных для прямых измерений равновесных потенциалов и поляризационных кривых. При анализе электрохимических превращений полония на электродах используют его радиоактивность, прослеживая переход активности из раствора на электрод и в обратном направлении в ходе электролиза.

Большинство исследований выполнено с концентрациями полония в растворах  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  М. Помимо трудности приготовления растворов полония более высокой концентрации приходится считаться с осложнениями электрохимических измерений химическим действием собственной  $\alpha$ -радиоактивности полония, которое существенно при количествах полония  $10^{-6}$  г. В связи с этим перспективно применение техники с накоплением металлического полония или его нерастворимых солей на стационарных микроэлектродах, особенно в сочетании с быстрыми электрохимическими методами измерения, которые получают развитие в последнее время.

Попытка непосредственного измерения нормального потенциала элементарного полония оказалась безуспешной [4]. В этом опыте 4 мл слабо солянокислого раствора, содержащего  $4 \cdot 10^{-6}$  г очень чистого полония, подвергали электролизу с двумя платиновыми микроэлектродами в атмосфере тщательно очищенного азота. После прекращения электролиза большая часть осажденного полония

Таблица 3.1. Стандартные и формальные потенциалы полония в водных растворах

Полуреакция	Стандартный или формальный потенциал, В	Условия	Лит. источник
$\text{PoO}_{3(\text{тв.})} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{PoO}_{2(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}$	+0,89 +0,82 +1,524	B 0,001 н. $\text{HNO}_3$ ; НКЭ 18—20°C; НКЭ	[5, 6] [7] [8]
$\text{PoO}_{3(\text{тв.})} + 2e = \text{PoC}_3^{2-}$	+1,474		[8]
$\text{PoO}_{3(\text{тв.})} + 4e + 6\text{H}^+ = \text{Po}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,161		[8]
$\text{PoO}_{2(\text{тв.})} + e + 4\text{H}^+ = \text{Po}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	~+1,5 +0,397 +0,363 +0,8 +0,798 +0,847 +0,72		[4, 9, 10] [11] [11] [12, 13] [8] [8] На Pt в 1 н. $\text{HCl}$ при 22°C в атм. азота
$\text{PoO}_{2(\text{тв.})} + 4e + 4\text{H}^+ = \text{Po} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,75 +0,775 +0,76 +0,55 +0,63 +0,724 +0,33 +0,748 +0,330 +0,53 +0,57 +0,60 +0,73 +0,65 +0,651 ~+0,38		[15] [4, 9, 10] На Au в 1 н. $\text{HNO}_3$ при 22°C в атм. азота На Au в 1 н. $\text{HCl}$ при 22°C в атм. азота На Au в 0,1 н. $\text{HCl}$ при 22°C в атм. азота [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14] [14]
$\text{PoO}_3^{2-} + 4e + 6\text{H}^+ = \text{Po} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,33 +0,748 +0,330 +0,53 +0,57 +0,60 +0,73 +0,65 +0,651		[12, 13] [8] [11] [4, 9, 10] [5, 6] [7] [12, 13] [8] [8]
$\text{Po}^{3+} + e = \text{Po}^{2+}$	+0,330		
$\text{Po}^{3+} + 3e = \text{Po}$	+0,53		
$\text{Po}^{2+} + 2e = \text{Po}$	+0,57	НКЭ	
$\text{Po}^{2+} + 2e = \text{Po}$	+0,60 +0,73 +0,65 +0,651	18—20°C; НКЭ	[7] [12, 13]
$\text{PoCl}_4^{2-} + 2e = \text{Po} + 4\text{Cl}^-$	~+0,38		[14]
$\text{Po} + 2e + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}$	~-1,0		[16]
$\text{Po} + 2e = \text{Po}^{2-}$	~-1,4		[1]

снова перешла в раствор под действием собственного излучения, и равновесное состояние не было достигнуто.

Потенциал системы полоний — полонид определен экстраполяцией соответствующих данных для серы, селена и теллура. Его значение, хотя и приближенное, но, по всей видимости, вполне достоверное.

Большинство других потенциалов находили вычислением из потенциалов выделения полония при электролизе. Эти вычисления справедливы при условии, что электродные процессы с участием полония протекают обратимо. Однако прямых доказательств обратимости нет. Напротив, в литературе имеются указания на аномальные зависимости потенциалов выделения полония от его концентрации и pH, не соответствующие уравнению Нернста. Исходя из самых общих положений, можно предположить, что в системах  $\text{Po}/\text{Po}(4+)$ ,  $\text{Po}/\text{Po}(6+)$ ,  $\text{Po}(4+)/\text{Po}(6+)$  и других, где электродные процессы сопряжены с образованием или разрывом связей полония с кислородом, электродные процессы должны быть необратимыми. Только в достаточно сильнокислых растворах, в которых полоний может существовать в катионной форме с валентным состоянием от 2+ до 4+, возможно улучшение обратимости. Однако такие измерения не проводились. Это обусловлено, видимо, тем, что нормальные потенциалы редокс-систем полония, полученные разными авторами, часто не сопоставимы вследствие необратимого протекания электродных процессов.

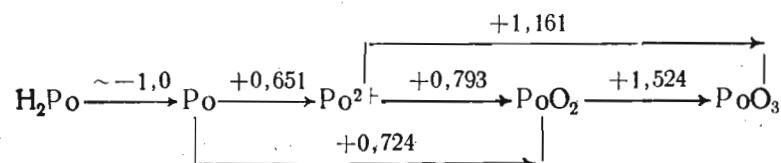
Расхождения составляют по крайней мере несколько десятых долей вольта, а в некоторых случаях они значительно больше (см. табл. 3.1). Наиболее достоверные величины, на наш взгляд, содержатся в «Атласе» Пурбэ, где включены отобранные, а в некоторых случаях проверенные термодинамическим расчетом значения [8].

Потенциал системы  $\text{Po}/\text{PoO}_2$  заметно зависит от анионного состава раствора. Так, переход от азотнокислых растворов к солянокислым ведет к сдвигу потенциала к менее положительным значениям вследствие влияния комплексообразования ионов полония с хлорид-ионами.

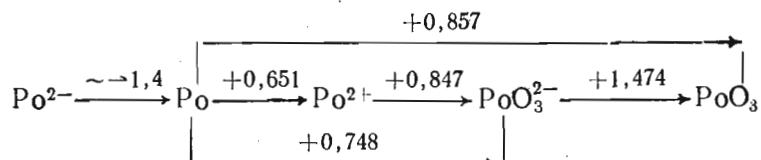
Потенциалы полония в неводных растворах и в расплавах неизвестны. Нами приводятся схемы потенциалов окислительно-восстановительных переходов полония в кислых и щелочных растворах.

Схемы потенциалов  
окислительно-восстановительных переходов  
полония

Кислые растворы



Щелочные растворы



Схемы построены по величинам, включенными в «Атлас» Пурбэ [8]. Они внутренне самосогласованы. Однако потенциалы пар  $\text{Po}(2+)/\text{Po}(3+)$  и  $\text{Po}(3+)/\text{Po}(4+)$  не включены, так как они нарушают согласованность схем, по-видимому, из-за малой точности этих величин.

Вопрос о месте полония в ряду напряжений решался не только сопоставлением нормальных потенциалов, но и исследованием его окислительно-восстановительных свойств, особенно цементации полония из растворов другими металлами. Полоний цементируется из водных растворов многими металлами. Наиболее вероятным местоположением полония в ряду напряжений считается положение между серебром и теллуром [17], но полной ясности в этом вопросе нет, поскольку полоний удается выделить и на серебре.

### 3.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Из-за невозможности работы с растворами полония достаточно высокой концентрации не удается измерить поляризационные кривые обычными электрохимическими методами. Вместо этого измеряют зависимость скорости накопления на электродах радиоактивности, присущей полонию от потенциала. В более ранних работах радиоактивность измеряли после извлечения электрода из ячейки и осторожного его споласкивания. Позднее стали работать с очень тонкими электродами, вмонтированными в стенки ячейки. Радио-

активное излучение полония проникает через такие электроды и оно может быть измерено без демонтажа ячейки. Таким способом получали кривые разложения растворов полония, т. е., по существу, поляризационные кривые электроосаждения полония, причем осадки полония можно электрохимически снова перевести в раствор и получить поляризационную кривую растворения осадков полония. Потенциалы, при которых катодное или анодное осаждение полония резко ускоряется, называют критическими потенциалами осаждения. Их используют для оценки нормальных потенциалов полония.

Измерены кривые разложения из кислых, нейтральных и щелочных растворов полония. Изучено влияние на форму кривых таких факторов, как природа металла электрода, способ его предварительной обработки, концентрация электролита (кислоты, соли или щелочи), природа электролита, концентрация полония, перемешивание раствора, состав газовой атмосферы, время выдерживания заданного потенциала, добавка восстановителей и др.

Критический потенциал катодного осаждения полония на золотом электроде из азотнокислых растворов равен  $+0,645 \pm 0,015$  В (НВЭ) [4], он практически не зависит от концентрации кислоты ( $10^{-4}$ — $4$  н.) и полония ( $\sim 4 \cdot 10^{-8}$ — $4 \cdot 10^{-11}$  М). Предполагается, что в этих условиях полоний четырехвалентен ( $\text{PoO}_2$ ). В присутствии восстановителей (шавелевая и винная кислоты, пероксид водорода, гидразин, соль азотистой кислоты) критический потенциал катодного осаждения становится менее положительным на 300—400 мВ. Воздействие восстановителей связывают с переходом полония в иное — менее окисленное — валентное состояние ( $\text{Po}^{3+?}$ ) [10, 18, 19]. Необъяснимо сильное влияние на величину критического потенциала катодного осаждения оказывает введение в азотнокислый раствор полония солей азотной кислоты. Так, в 1 н.  $\text{HNO}_3$  при наличии 1 н.  $\text{NaNO}_3$  он равен  $-0,07$  В (НКЭ) [18]. Явление это носит общий характер, так как оно наблюдается и в растворах других кислот при введении в них соответствующих солей. Критический потенциал катодного осаждения не зависит от предварительной обработки золотого электрода и, по-видимому, от материала электрода, поскольку с серебряным электродом получается такая же величина, что и с золотым. Однако в случае платинового электрода четкой связи между скоростью катодного осаждения полония и потенциалом электрода нет, что объясняется адсорбией полония на оксидах платины [12, 19].

Природа кислоты имеет существенное значение для формы кривой разложения растворов полония (рис. 3.1). Так, в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  критический потенциал катодного осаждения полония на золотом

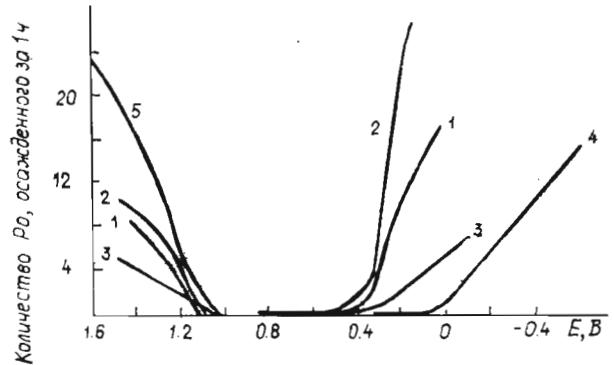


Рис. 3.1. Кривые разложения растворов полония в разных кислотах. Правые ветви соответствуют катодному, левые — анодному осаждению: 1 —  $HNO_3$ ; 2 —  $H_2SO_4$ ; 3 —  $CH_3COOH$ ; 4 —  $H_2C_2O_4$ ; 5 —  $H_2CrO_4$  [21]

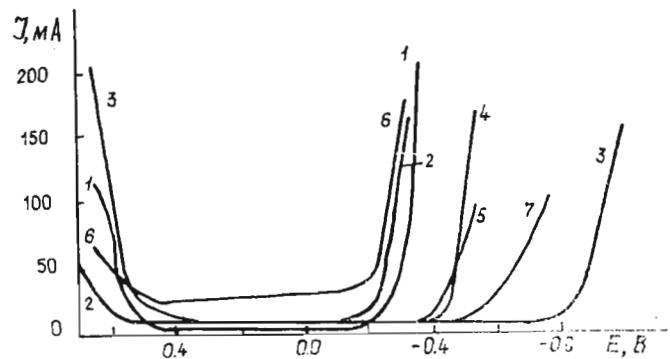


Рис. 3.2. Влияние материала электрода на разложение щелочных растворов полония: 1 — гартованное золото; 2 — Pt; 3 — Ni; 4 — Ag; 5 — Cu; 6 — Pd (масштаб по оси ординат половинный); 7 — Sn (масштаб по оси ординат удвоенный). Скорость осаждения выражена в % в час [21]

электроде приблизительно такой же, что и в азотнокислых растворах. Однако при концентрации серной кислоты 4 н. и выше он становится менее положительным ( $+0,10 \pm 0,06$  В относительно НКЭ) [18]. В уксуснокислых растворах кривая разложения весьма нерегулярна.

Полоний можно осадить на катоде и из нейтральных растворов. Критический потенциал менее положителен, чем в кислых растворах: +0,13 В в 3,5 н.  $NaNO_3$  +0,25 В в 2,3 н.  $K_2SO_4$  (НКЭ)

[20]. Еще более отрицателен потенциал начала осаждения полония на золотом электроде в щелочном растворе. Так, в 0,28 н.  $NaOH$  он равен  $-0,21$  В, а в 4,0 н.  $NaOH$   $-0,43$  В (НКЭ) [10]. В щелочных растворах сильное действие оказывают примеси в золоте, предварительная катодная поляризация и, в особенности, замена золота на другой металл. Влияние материала электрода на кривые разложения иллюстрирует рис. 3.2. Величины критических потенциалов катодного осаждения полония из щелочных растворов на разных металлах показаны в табл. 3.2. Более отрицательное значение потенциала катодного осаждения полония из щелочных растворов по сравнению с нейтральными и кислыми, очевидно, обусловлено в основном разрядом анионных форм полония ( $PoO_3^{2-}$ ).

При пропускании электрического тока через раствор полония радиоактивность накапливается не только на катоде, но и на аноде (см. рис. 3.1 и 3.2), имеется в виду осаждение высших оксидов полония ( $PoO_3$ ) и коллоидных частиц, содержащих полоний.

В отличие от катодного осаждение на аноде сильно зависит от концентрации кислоты, причем чем сильнее концентрация кислоты, тем выше критический потенциал. При высокой концентрации кислоты, например в 2 н.  $HNO_3$ , полоний анодно не осаждается. Критический потенциал анодного осаждения полония на золоте из 0,1 н. раствора  $HNO_3$ , содержащего  $1,2 \cdot 10^{-9}$  М полония, равен  $+1,12 \pm 0,03$  В (НКЭ) [19]. Напротив, от концентрации щелочи критический потенциал анодного осаждения полония из щелочных растворов не зависит ( $+0,53 \pm 0,01$  В, НКЭ) [10].

Более подробное измерение кривых разложения растворов полония приводится в работе Гмелина [21].

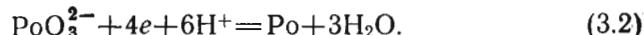
Предполагается, что при катодном осаждении полония из кислых растворов на катоде происходит разряд ионов четырехвалентного полония:

Таблица 3.2. Критические потенциалы катодного осаждения полония из щелочных растворов на разных металлах [10, 13]

Материал электрода	Концентрация $NaOH$ , М	Критический катодный потенциал осаждения, В (НКЭ)
Pd прокатанный	0,82	~ -0,20
Pt прокатанная	0,82	-0,20
Au чистое гартованное	0,75	-0,23
Au чистое прокатанное	0,75	-0,27
Cu	0,75	-0,40
Ag	0,72	-0,43
Sn	0,72	~ -0,65
Ni	0,75	-0,80
Ag	0,39	-0,39

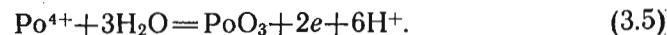
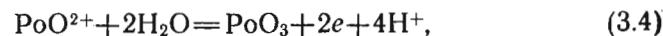


В кислых растворах полоний может существовать и в виде кислородсодержащих ионов, например  $\text{HPO}_3^-$ , или в виде комплексных частиц. Так как скорость осаждения полония мало зависит от концентрации кислоты, то можно допустить, что скорость диссоциации таких ионов велика по сравнению со скоростью разряда. В присутствии восстановителей постулируется катодный разряд ионов трехвалентного полония. В щелочных растворах на катоде идет процесс [10, 22, 23]:



Осаждение полония при таких отрицательных потенциалах, при которых возможно восстановление металлического полония в полонид, не изучалось.

При осаждении полония на аноде из кислых растворов возможны такие процессы окисления:



Качественно эти представления соответствуют экспериментальным данным (в особенности это касается влияния кислоты), но, конечно, прямых доказательств не имеется.

При осаждении полония на аноде из щелочных растворов, вероятно, протекает следующий процесс [10, 13, 22]:



#### 3.4. ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Цементация полония металлами и электролиз используются для получения препаратов полония [21]. Особенno удобна цементация полония на серебре.

При подборе условий для электрохимического осаждения необходимо исходить из общих закономерностей. При малых плотностях тока критический катодный потенциал осаждения можно достичь без анодного и получить осадки полония только на катоде. Небольшие количества полония захватываются электродами за счет адсорбции [13].

Введение таких восстановителей, как щавелевая кислота и пероксид водорода, позволяет свести к минимуму осаждение полония из кислых растворов на аноде [19]. Напротив, электролизом раствора полония в хромовой кислоте можно выделить осадок полония на 95 % на аноде.

Скорость катодного осаждения полония на золоте из кислых и щелочных растворов приблизительно одинакова. В 1 н.  $\text{NaOH}$  катодное и анодное осаждение полония протекают с близкими выходами. При большей или меньшей концентрации щелочи баланс нарушается в пользу катодного осаждения.

Чем сильнее потенциал катода или анода отклоняется от критического значения, превосходя его, тем выше скорость осаждения полония. Однако в дальнейшем скорость стремится к предельному значению, которое зависит от перемешивания раствора.

Если электролиз проводить при постоянном потенциале катода, то скорость осаждения полония с течением времени снижается. Количество полония, осаждаемое при постоянном потенциале катода, в ходе электролиза стремится к предельному значению. Оно тем ближе к полному извлечению полония из раствора, чем отрицательнее потенциал [19].

Рекомендуется осаждать полоний из солянокислых растворов при напряжении на ячейке около 1 В и плотности тока от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> с молибденовым катодом и платиновым анодом. Осадок полония удерживается катодом настолькоочно прочно, что не снимается даже сильным трением [24].

Имеются доказательства того, что электролитический осадок полония состоит из агрегатов атомов даже при таких количествах осадка, которых недостаточно для полного заполнения поверхности моноатомным слоем [25].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бэзналл К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971. 216 с.
2. Вайгель Ф. // Успехи химии. Т. 29, № 5. С. 686.
3. Бэзналл К. Химия редких радиоактивных элементов. Полоний — актиний. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 99 с.
4. Haissinsky M. // J. Chim. phys. 1935. V. 32. P. 116.
5. Hevesy G. V., Paneth F. // Ber. Wien. Akad. 1911. Bd. 123, N 11a. S. 1620.
6. Hevesy G.V., Paneth F. // Monatsh. 1915. V. 36. P. 46.
7. Schneidt S. // Ber. Wien. Akad. 1929. Bd. 138, N 11a. S. 755.
8. Pourbaix M. // Atlas d'équilibres electrochimiques à 25°C, Gauthier-villars, Paris, 1963. 572 p.
9. Haissinsky M. // C. R. 1934. V. 199. P. 1937.
10. Haissinsky M. // Trans. Am. Electrochem. Soc. 1937. V. 70 P. 357.
11. Haissinsky M., Pluchet E. // J. inorg. and nucl. chem. 1966. V. 28. P. 2861.
12. Paneth F., Hevesy G. V. // Monatsh. 1913. V. 34. P. 1593.
13. Haissinsky M. // J. chim. phys. 1932. V. 29. P. 453.

14. Bagnall K. W., Freeman J. H. // J. Chem. Soc. 1956. P. 2770.
  15. Paneth F., Benjamin H. // Z. Elektrochem. 1925. V. 31. P. 575.
  16. Kasanowsky J. // Z. anorg. Chem. 1923. Bd. 128. S. 40.
  17. Haissinsky M. // Bull. Soc. chim. 1935. V. 2 (5). P. 242.
  18. Haissinsky M., Guillot M. // J. phys. rad. 1934. V. 5(7). P. 420.
  19. Joliot F. // J. chim. phys. 1930. V. 27. P. 128.
  20. Guillot M., Haissinsky M. // C. R. 1934. V. 198. P. 1758.
  21. Gmelins H. // Handbuch der anorganischen chemie. 8 Auflage. Verlag chemie, Weinheim und Berlin, 1955. N 12. Polonium. S. 69.
  22. Haissinsky M. // J. Chim. phys. 1933. V. 30. P. 36.
  23. Haissinsky M. // C. R. 1932. V. 194. P. 1917.
  24. Hevesy G. V., Guenther A. // Z. anorg. Chem. 1930. V. 194. P. 165.
  25. Lawson R. W. // Ber. Wien. Akad. 1919. Bd. 128, N 11a. S. 795.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b>	3
<b>Глава 1. Селен</b>	<b>5</b>
1.1. Общие сведения о селене и некоторых его соединениях . . . . .	—
1.1.1. Исторические сведения о селене и источниках его получения . . . . .	—
1.1.2. Физико-химические свойства селена и его соединений . . . . .	6
1.1.3. Технология получения селена из медеэлектролитных шламов . . . . .	12
1.1.4. Области применения селена . . . . .	15
1.2. Стандартные потенциалы . . . . .	17
1.2.1. Водные растворы . . . . .	—
1.2.2. Расплавленные соли . . . . .	20
1.2.3. Влияние освещения на электрохимическое поведение селена (эффект Бекереля) . . . . .	21
1.3. Электрохимическое поведение селена на ртутном электроде (полярография) . . . . .	24
1.4. Электрохимическое поведение селена на твердых электродах . . . . .	35
1.5. Прикладная электрохимия . . . . .	60
1.6. Электрохимическое поведение селенидов металлов . . . . .	68
1.7. Цементация селена . . . . .	73
1.8. Электрохимические методы анализа селена . . . . .	77
<b>Литература</b> . . . . .	<b>81</b>
<b>Глава 2. Теллур</b>	<b>89</b>
2.1. Общие сведения о теллуре и некоторых его соединениях . . . . .	—
2.1.1. Исторические сведения о теллуре и источниках его получения . . . . .	—
2.1.2. Физические и химические свойства теллура . . . . .	90
2.1.3. Технология получения теллура . . . . .	94
2.1.4. Области применения теллура . . . . .	96
2.2. Стандартные потенциалы . . . . .	—
2.2.1. Полярография . . . . .	101
2.2.2. Электрохимические реакции . . . . .	115
2.2.2.1. Свойства двойного слоя . . . . .	—
2.2.2.2. Анодное поведение теллура . . . . .	118

2.4.3. Катодное поведение теллура . . . . .	131
2.5. Прикладная электрохимия . . . . .	141
2.6. Электрохимическое поведение теллуридов металлов . . . . .	147
2.7. Цементация теллура . . . . .	149
2.8. Электрохимические методы анализа теллура . . . . .	151
<b>Литература . . . . .</b>	<b>152</b>
<b>Г л а в а 3. Полоний . . . . .</b>	<b>157</b>
3.1. Общие сведения о полонии . . . . .	—
3.2. Стандартные и формальные потенциалы полония . . . . .	159
3.3. Электрохимические реакции . . . . .	162
3.4. Прикладная электрохимия . . . . .	166
<b>Литература . . . . .</b>	<b>167</b>

Абдуали Баевов,  
Мурат Журинович Журинов,  
Степан Иванович Жданов

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ СЕЛЕНА,  
ТЕЛЛУРА И ПОЛОНИЯ**

Утверждено к печати Ученым советом  
Института органического синтеза и углехимии  
Академии наук Казахской ССР

Рецензенты: доктор химических наук И. В. Кирилюс,  
кандидат химических наук А. А. Жарменов

Зав. редакцией Г. И. Патлина  
Редактор Л. Г. Чернова  
Художественный редактор Л. Г. Мироненко  
Оформление художника С. С. Слабосицкого  
Технический редактор В. К. Горячкина  
Корректор З. А. Кинасова

ИБ № 2791. Монография

Сдано в набор 19.01.89. Подписано в печать 03.06.89. УГ09086.  
Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. тип. № 1. Литературная гарнитура. Высокая печать:  
Усл. п. л. 10. Усл. кр.-отт. 10.23. Уч.-изд. л. 11. Тираж 1000.  
Заказ 52. Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Наука» Казахской ССР  
480100, Алма-Ата, ул. Пушкина, 111/113  
Типография издательства «Наука» Казахской ССР  
480021, Алма-Ата, ул. Шевченко, 28