

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИВ БИНАРНЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ

Горчаков Э.В., Устинова Э.М., Пшеничкин А.Я.

ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, ТПУ, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, *Томск* Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30) gorchakovedvard@mail.ru

Изучены процессы электроокисления бинарных электролитических осадков, одним из основных компонентов которых является платина. Методом инверсионной вольтамперометрии изучена природа наблюдаемых анодных максимумов, наблюдаемых на вольтамперных кривых, при селективном электрорастворении компонентов сплава с поверхности индифферентного рабочего электрода. В статье приводятся три сплава, в состав которых входит платина как более электроположительный компонент бинарной системы. Вторым компонентом сплава является более электроотрицательный элемент. Проведено сравнение между приведенными в статье бинарными системами, одним из компонентов которых является платина. Показано, что при селективном электроокислении электроотрицательного компонента наблюдаемые анодные максимумы в методе инверсионной вольтамперометрии относятся к максимумам интерметаллических соединений. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов интерметаллических соединений хорошо согласуются между собой.

Ключевые слова: платина, бинарные осадки, инверсионная вольтамперометрия, анодные максимумы.

THE STUDY OF BINARY DEPOSITS CONTAINING PLATINUM BY STRIPPING VOLTAMMETRY

Gorchakov E.V., Ustinova E.M., Pshenichkin A.Y.

FSBEI HE NI TPU, National Research Tomsk Polytechnic University, *Tomsk* Russia, 634050, Tomsk city, Lenin avenue, residence 30) gorchakovedvard@mail.ru

The processes of electrooxidation of binary electrolytic deposits of platinum-based are study. Studied the nature of the observed anodic peaks by stripping voltammetry. A comparison between a binary system one component of which is platinum. The processes of electrooxidation of binary electrolytic deposits of platinum-based are study. Studied the nature of the observed anodic peaks by stripping voltammetry. A comparison between a binary system one component of which is platinum. The processes of electrooxidation of binary electrolytic deposits of platinum-based are study. Studied the nature of the observed anodic peaks by stripping voltammetry. A comparison between a binary system one component of which is platinum.

Key words: platinum, binary deposits, stripping voltammetry, anodic peak.

Введение

Известно, что осадок, полученный электролитическим способом на поверхности электрода, может как соответствовать, так и не соответствовать фазовым структурам сплавов [2]. При электроосаждении металлов часто возникают метастабильные пересыщенные твердые растворы или различные промежуточные структуры, которые невозможно получить сплавлением. Поведение бинарных систем на основе платины в растворах с использованием метода ИВ практически не изучалось, а использовалось лишь для определения платины этим методом [5]. Обычно ионы платины (IV) восстанавливаются совместно с более электроотрицательными компонентами: медью, свинцом, кадмием или ртутью. Связано это с тем, что платина не дает максимумов на вольтамперной кривой. На вольтамперных кривых фиксируются максимумы, связанные с электроокислением электроотрицательного компонента из бинарного сплава. Взаимодействие осажденных металлов в

электрохимическом осадке с образованием твердых растворов (ТР) и интерметаллических соединений (ИМС) может быть причиной изменения вида анодных вольтамперограмм.

Для изучения фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков в рамках метода ИВ чрезвычайно редко используются такие методы как рентгенофазовый анализ или электронография. Это связано с большими экспериментальными трудностями, так как электролитические осадки состоят всего из нескольких атомных слоев.

Целью данной работы было изучить процессы электроокисления бинарных электролитических осадков на основе платины, оценить природу наблюдаемых анодных максимумов, используя метод инверсионной вольтамперометрии, и показать схожесть свойств между бинарными системами на основе платины.

Экспериментальная часть

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск). В качестве посуды использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ) [1]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором КСl.

В качестве фонового электролита использовался 1.0 М раствор HCl. Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось в течение 120 секунд из растворов, содержащих ионы ртути (II) и платины (IV), ионы висмута (III) и платины (IV), ионы кадмия (II) и платины (IV). Платина (IV) применялась в виде хлоридного комплекса $[PtCl_6]^{-2}$. Электроконцентрирование бинарных осадков проводилось на поверхности ГЭ при потенциале минус 1,0 В. Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($W= 80 \text{ мВ/с}$). Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течение минуты при потенциале плюс 1.0 В в фоновом электролите или механическим способом, шлифуя электрод о плотную фильтровальную бумагу. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Результаты и их обсуждение

Система ртуть-платина. Вольтамперная кривая электроокисления бинарного электролитического осадка ртуть-платина с поверхности рабочего электрода представлена на рис. 1 [6]. Максимум при потенциале +0.15 В соответствует процессу электроокисления ртути, осажденной на поверхность ГЭ (фазовый максимум ртути). Максимум при потенциале +0.33 В зависит как от концентрации ионов платины (IV) в растворе, так и от концентрации ионов ртути (II).

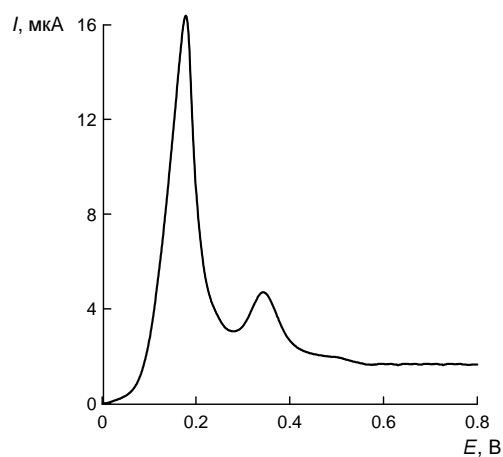


Рис. 1. Вольтамперная зависимость электроокисления осадка Hg–Pt с поверхности графитового электрода. Фон 1 М HCl, $C_{\text{Hg}}^{2+} = 0.1 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{Pt}}^{4+} = 0.01 \text{ мг/дм}^3$

При увеличении содержания ионов платины (IV) в растворе, а, следовательно, и в электролитическом осадке, характер вольтамперных кривых изменяется: появляется дополнительный максимум при более положительном потенциале 0.48 В (рис. 2).

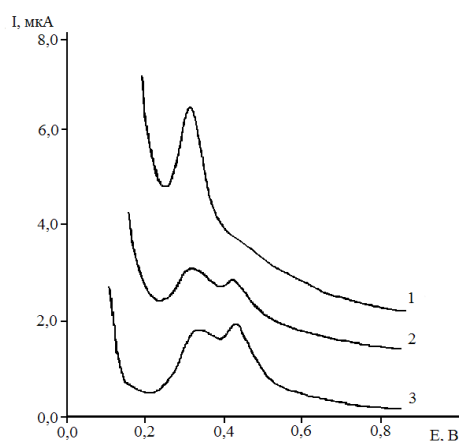


Рис.2. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка Hg–Pt с поверхности графитового электрода. Фон 1 М HCl, $C_{\text{Hg}}^{2+} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; 1) $C_{\text{Pt}}^{4+} = 0.01 \text{ мг/дм}^3$;

2) $C_{\text{Pt}}^{4+} = 0.04 \text{ мг/дм}^3$; 3) $C_{\text{Pt}}^{4+} = 0.08 \text{ мг/дм}^3$

Из рис. 2 видно, что токи дополнительных анодных максимумов зависят как от концентрации платины, так и от концентрации ртути в электролитическом осадке. Экспериментальные исследования, проведенные нами, позволили установить, что в условиях постоянства количества ртути и переменного количества платины в осадке, суммарное количество электричества, расходуемое на окисление ртути из сплава с платиной, остается постоянным. Изменяется лишь соотношение величин парциальных вкладов максимумов в общее количество электричества. Это возможно, если дополнительные анодные максимумы на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением ртути из бинарного

сплава с платиной. Потенциалы дополнительных анодных максимумов не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление электроотрицательного компонента сплава.

Таким образом, в единицу времени на поверхность электрода осаждается постоянное количество ртути в ее сплав с платиной. Эта ртуть может образовать различные ИМС с платиной. Ее селективное электроокисление из разных по составу ИМС должно формировать анодные максимумы при разных потенциалах. Суммарное количество электричества, затраченное на электроокисление ртути из сплава с платиной, при этом остается постоянным. Селективное окисление электроотрицательного компонента из фазы твердого раствора или ИМС с более благородным металлом должно происходить при потенциалах, более положительных и значительно отличающихся от потенциала окисления фазы более электроотрицательного металла без добавок [2].

Ранее было показано [7], что смещение потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{i\dot{a}} = \dot{A}_{i\dot{a}} - \dot{A}_{i\dot{a}}^{\dot{m}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{\dot{m}}, \quad (1)$$

где $\dot{A}_{i\dot{a}}$ – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в фазе без примесей; $\dot{A}_{i\dot{a}}^{\dot{m}}$ – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; $\varepsilon_{\text{см}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [6]:

$$\varepsilon_{\dot{m}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (2)$$

где ε_{A-A} , ε_{B-B} – энергия разрыва связей металл – металл, χ_A , χ_B – электроотрицательности компонентов сплава взяты нами из литературных данных [9].

Рассчитанная по этим данным теплота смешения Hg-Pt равна 85.63 кДж /моль.

Составы ИМС ртуть-платина (мольные доли компонента сплава) определены нами из кулонометрических измерений как отношение площади под каждым анодным максимумом к суммарной площади под всеми анодными максимумами селективного электроокисления ртути.

По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется ртуть из каждого ИМС с платиной.

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной.

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов пиков селективного электроокисления ртути из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного пика ртути	ИМС PtHg ₂ , $N_i=0,66$	ИМС PtHg ₄ , $N_i=0,8$	ИМС PtHg, $N_i=0,5$
$E_{расч}$, В	0,4	0,28	0,48
$E_{эксп}$, В	0,43	0,27	0,53

N_i – мольная доля ртути в ИМС с платиной.

Таким образом, электролитический осадок ртуть-платина представляет собой смесь ртути с различными по составу ИМС. Наличие ИМС платины с ртутью, полученной путем электроосаждения ртути на поверхность платинного электрода, отмечается в работе [10].

Полученные нами данные показывают, что, несмотря на возможность формирования на электроде трех ИМС платина-ртуть, реально наблюдается только образование двух ИМС.

Система висмут-платина. Согласно фазовой диаграмме [4] висмут и платина образуют между собой три ИМС состава PtBi₂, Pt₂Bi₃, PtBi, что соответствует мольным долям висмута 0,66; 0,6; 0,5.

На вольтамперной кривой электроокисления осадка висмут-платина наблюдаются четыре максимума, налагающиеся друг на друга (рис. 3) [3].

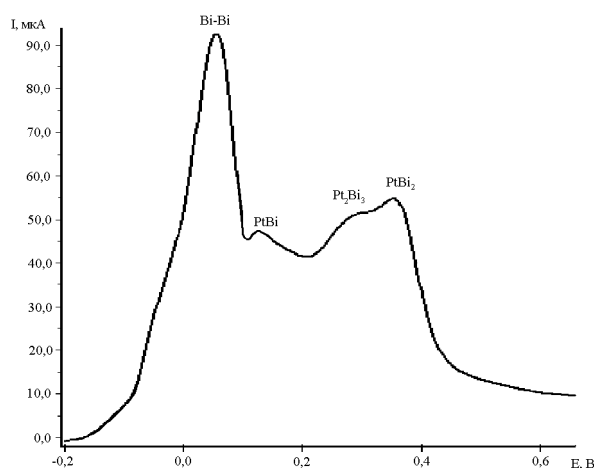


Рис. 3. Вольтамперная зависимость электроокисления осадка Bi–Pt с поверхности графитового электрода. Фон 1 М HCl, $C_{Bi}^{3+} = 0.1 г/дм^3$; $C_{Pt}^{4+} = 0.01 г/дм^3$

Максимум при потенциале $E_{п1} = 0.05$ В совпадает с потенциалом максимума электроокисления висмута с поверхности графитового электрода (фазовый максимум висмута). Три дополнительных максимума имеют потенциалы: $E_{п2} = +0.15 \pm 0.02$ В, $E_{п3} = +0.25 \pm 0.02$ В, $E_{п4} = +0.33 \pm 0.02$ В. Предполагается, что более положительные, чем фазовый максимум висмута, анодные максимумы на вольтамперной кривой при электроокислении бинарного осадка обусловлены селективным электроокислением висмута из различных ИМС. Так же, как и для системы ртуть – платина, нами были рассчитаны смещения потенциалов анодных максимумов для всех трех ИМС висмут – платина по уравнениям 1, 2 и 3. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и платины равна 185.2 кДж /моль. Данные для расчета взяты из [9].

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов селективного электроокисления висмута из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного максимума висмута	ИМС PtBi ₂ $X_i=0,66$	ИМС Pt ₂ Bi ₃ $X_i=0,6$	ИМС PtBi, $X_i=0,5$
$E_{расч},$ В	0,33	0,27	0,20
$E_{эксп},$ В	0,32	0,25	0,16

N_i – мольная доля висмута в ИМС с платиной.

В табл. 2 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных максимумов селективного электроокисления висмута для всех трех ИМС с платиной. По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать вывод о том, при каком потенциале селективно окисляется висмут из каждого ИМС с платиной. Таким образом, кривые электроокисления электролитического осадка висмут-платина свидетельствуют, что этот осадок состоит из висмута и различных по составу ИМС висмут-платина, способных к селективному электроокислению висмута: PtBi, Pt₂Bi₃, PtBi₂.

Система кадмий-платина. Первые упоминания по данной системе с применением метода инверсионной вольтамперометрии были сделаны в работе [6]. Авторами была показана возможность образования и получения интерметаллидов при нормальных условиях, но не были рассчитаны максимумы ИМС получаемых из раствора содержащего соответствующие ионы металлов на поверхности графитового электрода.

Вольтамперные кривые электроокисления бинарного электролитического осадка кадмий-платина с поверхности графитового электрода приведены на рис. 4.

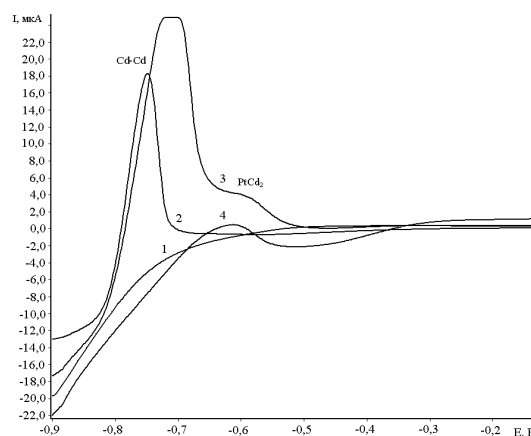


Рис. 4. Вольтамперограмма электроокисления бинарного сплава кадмий-платина

1 – $C_{Cd} = 1000$ мг/л; 2 – $C_{Pt} = 1$ мг/л. 1) фон: 1 М НСl, $E_0 = -1.0$ В; 2) 100 мг/л Cd; 3) 100 мг/л Cd + 0.0005 мг/л Pt; 4) 100 мг/л Cd + 0.001 мг/л Pt.

Максимум при потенциале -0.75 В совпадает с потенциалом максимума электроокисления кадмия с поверхности графитового электрода (фазовый максимум кадмия) и зависит от концентрации ионов Cd^{2+} . Дополнительный максимум имеет потенциал: $E_{па} = -0.62$ В.

Максимум, находящийся положительнее максимума кадмия на вольтамперной кривой, обусловлен селективным электроокислением кадмия из ИМС с платиной. Так же как и для системы, ртуть – платина и висмут – платина нами было рассчитано смещение потенциала анодного максимума для ИМС кадмий – платина по уравнениям 1, 2 и 3.

Для расчета энергии смешения при образовании сплава кадмий – платина были использованы энергии разрыва связи металл – металл и электроотрицательности металлов [9]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов кадмия и платины равна 185.2 кДж /моль. Полученная величина расчетного потенциала максимума составила минус 0,67 В, тогда как экспериментальная величина имеет значение минус 0.62 В.

Согласно фазовой диаграмме [4] кадмий и платина образуют между собой одно ИМС состава $PtCd_2$, что соответствует мольной доли кадмия 0,66, и согласуется с полученной вольтамперной кривой, на которой имеется один дополнительный пик.

Выводы

1. Изучены процессы электроокисления бинарных электролитических осадков на основе платины. Как показано в ходе экспериментальных исследований, селективно окисляется из сплава более электроотрицательный компонент. Наблюдаемые анодные максимумы в методе инверсионной вольтамперометрии относятся к максимумам ИМС.

2. Из рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов анодных максимумов селективно электроокисляющихся электроотрицательных элементов из ИМС с платиной можно сделать вывод о том, что предложенный нами подход хорошо

согласуется с экспериментальными данными, полученными в ходе исследования бинарных систем, в состав которых входит платина.

Список литературы

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1982. – 298 с.
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
3. Глызина Т.С., Колпакова Н.А., Шеховцова Н.С. Исследование процессов электроокисления осадков висмут-платина с поверхности графитовых электродов // Ползуновский вестник. – № 3. – 2009. – С. 197–200.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. / [Под ред. Лякишева Н.П.]. – М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. – 992 с.; 1997. Т. 2. – 1024 с.; 2000. Т. 3. – 1248 с.
5. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 1980–1983.
6. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперметрии бинарных систем платина – металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – № 8. – С. 835–839.
7. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Карачаков Д.М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперметрии // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 1. – С. 52–56.
8. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
9. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. / [Под ред. акад. В. Н. Кондратьева]. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
10. Hassan M.Z., Untereker D.F., Bruckenstein S. // J. Electroanalyt. Chem. 1973. V.42. P.161. (РЖХ 16Б3294-1991).

Рецензенты:

Ковалева Светлана Владимировна, д.х.н., профессор, зав. каф. неорганической химии ТГПУ, биолого-химический факультет Томского государственного педагогического университета, г. Томск.

Ильин Александр Петрович, д.ф.-м.н., профессор, и. о. зав. каф. общей и неорганической Института физики высоких технологий ТПУ, Институт физики высоких технологий Национального Исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.