

УДК 543.253

DOI: 10.17223/24135542/8/5

Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

Термодинамика процесса селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с золотом в приближении теории регулярных растворов

С точки зрения термодинамики рассмотрен процесс электроокисления висмута и золота из бинарного электролитического осадка висмут–золото с поверхности графитового электрода (ГЭ). На основе теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал сплава висмут–золото и проведено сравнение с равновесным потенциалом BiO^+/Bi . Рассчитанное значение равновесного потенциала висмута равно 0,01 В. Экспериментально наблюдаемый процесс электроокисления висмута из сплава с золотом наблюдается при 0,15 В, что указывает на необратимый характер электродного процесса электроокисления висмута из интерметаллического соединения (ИМС) BiAu_2 . Показано, что определение висмута методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить как по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом, так и по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ. Модифицирование ГЭ висмутом увеличивает чувствительность определения золота по пику электроокисления золота.

Ключевые слова: *регулярный раствор; теплота смешения компонентов; метод инверсионной вольтамперометрии; модифицированный электрод; сплав висмут–золото.*

Введение

Из литературных данных известно, что для электроконцентрирования ионов золота (III) можно использовать различные углеродсодержащие электроды [1–4]. Чувствительность определения элемента методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) можно повысить, если использовать углеродсодержащие электроды, модифицированные металлами [5]. В качестве металлов-модификаторов часто используют ртуть, висмут, золото и др.

При совместном электроосаждении элементов на поверхности электрода формируются однофазные или двухфазные бинарные осадки, представляющие собой твердый раствор или интерметаллическое соединение. На сегодняшний день вопросы, каков фазовый состав электролитического осадка на поверхности электрода и как этот состав влияет на характер вольтамперных кривых, до сих пор не решен. Это связано с невозможностью использования рентгенофазового анализа, или электронографии, ввиду малых количеств образующегося на электроде вещества. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4–10 атомных слоев.

Не решены вопросы, сколько и какие ИМС образуются на поверхности электрода в процессе предэлектролиза? Для случая осаждения двух и более металлов на поверхность твердого электрода картина анодного окисления полученного осадка может в значительной степени усложняться, так как продукты взаимодействия компонентов на стадии электролиза могут быть достаточно разнообразны. Окисление такой сложной металлической системы может протекать по нескольким механизмам с образованием новых фазовых структур при обеднении соединения селективно растворяющимся компонентом [6]. Взаимодействие компонентов может приводить к смещению и исчезновению фазовых пиков элементов, формированию на вольтамперных кривых дополнительных пиков тока, в том числе пиков элементов, которые никак не проявлялись в отсутствие второго компонента. Для выяснения характера протекающих в каждом случае процессов фазообразования необходим индивидуальный подход, который должен включать анализ не только поляризационных характеристик металлических осадков, но и анализ их фазового состава. Достоверные результаты в этом случае может дать расчет с использованием термодинамической теории сплавов. В общем виде решение такой задачи провести достаточно сложно. Обычно термодинамическое описание процесса электроокисления компонента из сплава проводят в приближении теории регулярных растворов [7]. Эта теория хорошо описывает термодинамическое поведение реальных растворов бинарных амальгамных систем [8–10].

Из литературных данных известно, что висмут и золото могут образовывать на поверхности графитового электрода интерметаллическое соединение BiAu_2 [11]. В работе [12] показано, что в системе висмут–золото на анодной вольтамперной кривой появляется дополнительный пик при потенциалах, более положительных, чем пик электроокисления висмута. Ток этого пика зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов золота (III). Авторы работы [13] предполагают, что дополнительный пик обусловлен селективным электроокислением висмута из интерметаллического соединения BiAu_2 .

Целью данной работы было описать термодинамику процесса селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с золотом в приближении теории регулярных растворов и оценить возможность использования висмута как модификатора графитового электрода.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований и записи вольтамперных кривых использовался вольтамперметрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером.

Электрохимическая ячейка состояла из 3 электродов. Индикаторный электрод представлял собой графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный полиэтиленом. Электрохимическая очистка поверхности электрода от осадков золота проводилась в течение минуты при потенциале +1,1 В.

В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М раствором KCl. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале минус 1 В в течение 60 с из растворов 1 М HCl, содержащих ионы висмута (III) и золота (III). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($V = 30$ мВ/с) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 1,0 В.

Результаты и их обсуждение

Характерные вольтамперные кривые электроокисления осадков висмут–золото, зависящие от концентрации ионов висмута в растворе, представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, при электроокислении осадка висмут–золото на вольтамперных кривых наблюдаются три пика. Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в электролите 1 М HCl наблюдается при потенциале $-0,08$ В; пик при потенциале $+0,8$ В совпадает с пиком электроокисления осадков золота с поверхности ГЭ; пик при потенциале $+0,15$ В, ток которого зависит как от концентрации ионов золота (III) в растворе, так и от концентрации ионов висмута (III).

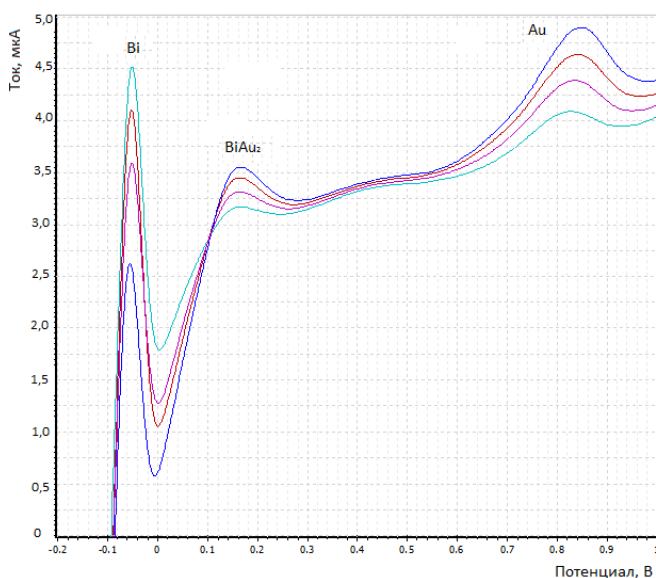


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут–золото с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 1М HCl; $E_э = -1,0$ В; $\tau_э = 100$ с; $v = 30$ мВ/с; $C_{Bi^{3+}} = 100$ мг/л; $C_{Au^{3+}} = 0,02$ мг/л; 0,04 мг/л; 0,06 мг/л; 0,08 мг/л

Ток дополнительного анодного пика (при $E_{па} = 0,15$ В) увеличивается пропорционально содержанию ионов золота (III) в растворе при постоянном содержании ионов висмута (III) в растворе до определенного предела (рис. 2). При этом происходит уменьшение тока электроокисления висмута с поверхности ГЭ.

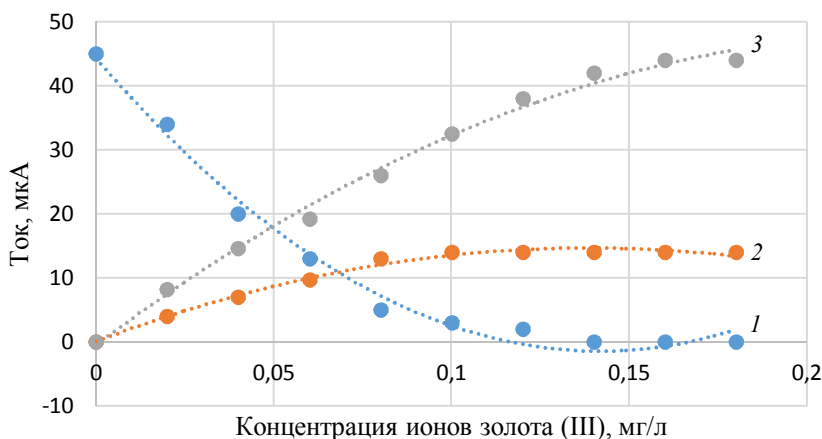


Рис. 2. Зависимость токов электроокисления висмута с поверхности ГЭ (1) и токов селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu₂ (2, 3) от концентрации ионов золота (III) в растворе. Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_z = -1,0$ В; $\tau_z = 100$ с; $v = 60$ мВ/с; $C_{Bi^{3+}}$: 1 – 50 мг/л; 2 – 100 мг/л

Из рис. 2 видно, что при увеличении ионов висмута (III) в растворе и соответственно металла висмута на электроде при постоянном времени электролиза предел на калибровочной кривой смещается в сторону больших содержаний ионов золота (III) в растворе (рис. 2, 2).

В электролитическом осадке на поверхности ГЭ золото и висмут могут взаимодействовать между собой с образованием на поверхности графитового электрода интерметаллического соединения BiAu₂ [11]. На то, что пик при потенциале 0,15 В связан с электроокислением осадков висмута с поверхности осажденного на ГЭ золота указывает тот факт, что суммарная площадь под пиками электроокисления висмута с поверхности ГЭ и осадков висмута с поверхности электроосажденного золота равна площади под пиком электроокисления висмута с поверхности ГЭ.

Поскольку образование сплава на поверхности электрода типа твердого раствора или ИМС связано с изменением свободной энергии компонентов А и В ($\Delta G_{см}$) из-за выигрыша теплоты смешения, то их равновесные потенциалы смещаются в положительную область на $\Delta G_{см} / zF$ В. Уравнение, связывающее изменение равновесного потенциала сплава электроотрицательного компонента из ИМС (ΔE) с составом ИМС (X_i), получено исходя из следующих соображений. Из литературных данных [14] извест-

но, что изменение парциальной энергии Гиббса при образовании твердого раствора или ИМС равно

$$\Delta \bar{G}_{i\text{ см}} = RT \ln X_i - (1 - X_i)^2 \Delta H_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС; X_i – мольная доля компонента в сплаве. Тогда смещение равновесного потенциала сплава при образовании на электроде твердого раствора или ИМС в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{\text{см}} = 0$) [8] можно рассчитать по соотношению

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{\text{см}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \Delta H_{\text{см}}, \quad (2)$$

где E_p – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; $E_p^{\text{см}}$ – равновесный потенциал электрод – сплав металлов; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Для ИМС BiAu₂ мольная доля золота равна 0,67, а висмута – 0,33.

Равновесный потенциал электрод–сплав металлов рассчитывается по формуле

$$E_{A^{z+}/A-B}^p = E_{A^{z+}/A}^p - \Delta E. \quad (3)$$

Интегральную теплоту смешения компонентов в приближении регулярных растворов можно рассчитать по соотношениям [8]:

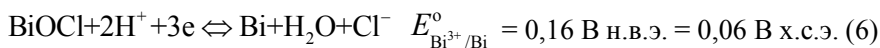
$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta \bar{H}_1^\infty \cdot X_1 \cdot (1 - X_1), \quad (4)$$

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = z[\varepsilon_{12} - 1/2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})], \quad (5)$$

где ε – энергии разрыва химических связей [15]: $\varepsilon_{\text{Bi-Au}} = 296\,596,4$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Au-Au}} = 229\,040$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200\,406$ Дж/моль. Электроотрицательности металлов взяты из справочника [16]: $\chi_{\text{Au}} = 2,54$; $\chi_{\text{Bi}} = 1,9$; $z = 5$ – число единичных связей атомов висмута на поверхности сплава с границиклической кристаллической (ГЦК) структурой для поверхностного сплава [7].

Рассчитанное по соотношению (5) значение парциальной теплоты смешения висмута с золотом ($\Delta \bar{H}_1^\infty$) равно 409 367 Дж/моль. Теплота смешения висмута и золота, рассчитанная по формуле (4), равна 90 511 Дж/моль. Смещение равновесного потенциала висмута из ИМС с золотом, рассчитанное по формуле (2), составило минус 0,04В.

Согласно литературным данным в хлоридных электролитах в 0,1 М растворе HCl висмут находится в виде комплексов BiOCl, процесс восстановления которых описывается уравнением [17]:



$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p = 0,06 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{a_{\text{BiOCl}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}.$$

При концентрации ионов висмута (III) $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ в 1 М растворе HCl $\gamma = 0,806$; $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p = -0,007 \text{ В}$.

Равновесный потенциал висмутового электрода, находящегося в ИМС с золотом, равен

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Au}}^p = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^{\circ} - \Delta E = -0,007 - (-0,04) = 0,033 \text{ В х.с.э.} \quad (7)$$

Экспериментально наблюдаемый пик селективного электроокисления висмута из электролитического осадка с золотом на 0,11 В более положителен, чем рассчитанное значение равновесного потенциала висмута для ИМС BiAu_2 . Учитывая, что электроокисление висмута относится к необратимо протекающим процессам, такое перенапряжение селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 вполне реально.

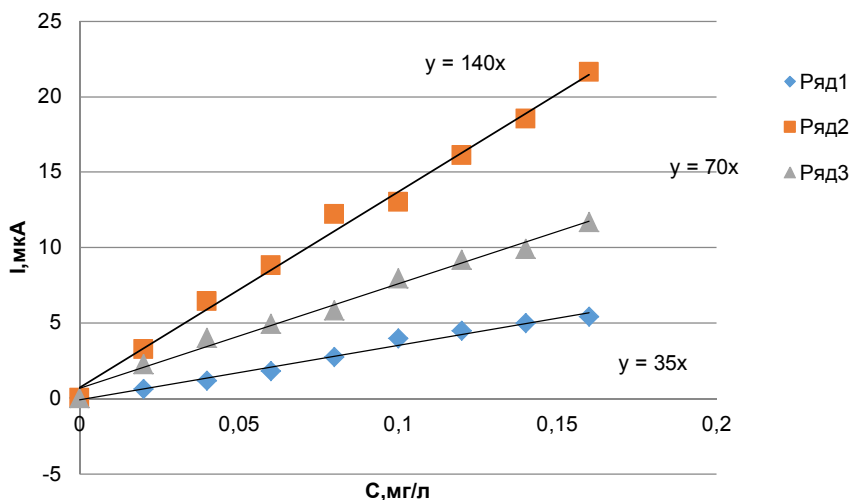


Рис. 5. Зависимость токов электроокисления от концентрации ионов золота (III) в растворе: ряд 1 – токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода; ряд 2 – токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода, модифицированного висмутом; ряд 3 – токи селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2

Так как пик при потенциале 0,15 В зависит от концентрации ионов золота (III) при постоянной концентрации висмута, то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержаний золота мето-

дом ИВ наряду с пиком электроокисления золота с поверхности ГЭ, который происходит при потенциале 0,8 В в 1 М НСl.

Необходимо было решить вопрос, как лучше определять золото методом ИВ: используя ГЭ или модифицированный висмутом ГЭ? На рис. 5 приведены зависимости токов анодных пиков электроокисления золота с поверхности ГЭ (ряд 1) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС (ряд 2) от концентрации ионов золота (III) в растворе.

Как видно из полученных данных, отношение тангенсов угла наклона калибровочных прямых (ряд 2 и ряд 1) равны двум. Это говорит о том, что чувствительность определения золота по пику электроокисления золота с поверхности графитового электрода, модифицированного висмутом, в два раза больше, чем по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu₂.

Как видно из рис. 5, чувствительность определения ионов золота (III) по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu₂ в два раза меньше, чем по пику электроокисления золота на модифицированном золотом ГЭ, и в четыре раза больше, чем на немодифицированном ГЭ. Увеличение чувствительности определения золота при модифицировании ГЭ висмутом связано с увеличением поверхности ГЭ при модифицировании.

Выводы

1. Рассчитан равновесный потенциал сплава висмут–золото в приближении теории регулярных растворов.

2. Анодный потенциал электроокисления висмута из сплава с золотом всего на 0,01 В положительнее, чем равновесный потенциал сплава висмут–золото, что подтверждает факт образования на ГЭ на стадии предэлектролиза электролитического осадка фазового состава Au₂Bi.

3. Определение золота методом ИВ можно проводить как по пику электроокисления золота ($E_{na} = 0,8$ В), так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом ($E_{na} = 0,15$ В).

4. Для ИВ-определения тока пика селективного электроокисления модификатора из сплава с определяемым элементом нужно стремиться выбрать модификатор, который образует ИМС с определяемым элементом, в котором мольная доля модификатора была бы больше, чем мольная доля определяемого элемента.

Литература

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М. : Мир, 1980. 278 с.
2. Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Карачаков Д.М. Электроокисление осадка палладий–золото и аналитическое определение компонентов сплава // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 161–164.
3. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И., Заичко А.В., Елесова Е.Е., Кабакаев А.С. Свойства и применение золотоуглеродсодержащих композитных электродов в электрохимических методах анализа // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320, № 3. С. 109–115.

4. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В. Сенсор для определения электроположительных элементов // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1116–1121.
5. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М. : БИНОМ, 2010. 416 с.
6. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж : Воронеж. ун-т, 1988. 205 с.
7. Андреев Ю.А. Электрохимия металлов и сплавов. М. : Высшее образование и наука, 2016. 314 с.
8. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1977. 343 с.
9. Каплин А.А., Климачев Г.В., Слепченко Г.Б. Теория вольтамперограмм обратимого электроокисления взаимодействующих компонентов концентратов на ртутных электродах. Регулярные растворы // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42, № 10. С. 1812–1816.
10. Климачев Г.В., Слепченко Г.Б. Теория электроокисления сложных амальгам // Электрохимия. 1992. Т. 44, № 6. С. 119–125.
11. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М. : Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
12. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 203–208.
13. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Изучение фазовой структуры и элементного состава электролитического осадка золото–висмут // Материалы I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». Новосибирск, 2009. С. 189.
14. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус-К, 1997. 384 с.
15. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. М. : Наука, 1974. 351 с.
16. Краткая химическая энциклопедия. М. : Сов. энцикл., 1963. Т. 2. 1086 с.
17. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л. : Химия, 1981. 488 с.

Авторский коллектив:

Колпакова Нина Александровна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: nak@tpu.ru

Дьяченко Елена Николаевна, аспирант кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: endyachenko@tpu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 59–67. DOI: 10.17223/24135542/8/5

N.A. Kolpakova, E.N. Dyachenko

National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

Thermodynamics of selective electro-oxidation of bismuth from an intermetallic compound with gold in the approximation of the theory of regular solutions

The process of electro-oxidation of bismuth and gold from binary electrolytic bismuth-gold precipitate from the surface of a graphite electrode (GE) is considered

from the point of view of thermodynamics. The equilibrium potential of the bismuth-gold alloy was calculated and a comparison with the equilibrium BiO^+/Bi potential was made based on the theory of regular solutions. The calculated value of the equilibrium potential of bismuth equaled 0.01 W. An experimentally observed process of electrolysis of bismuth from an alloy with gold occurred at 0.15 W, which indicates the irreversible character of the electrode process of bismuth electro-oxidation from the intermetallic compound (IMC) BiAu_2 . It is shown that the determination of bismuth by the method of inversion voltammetry can be carried out both by the peak of selective electro-oxidation of bismuth from the IMC with gold and by the peak of electro-oxidation of gold from the surface of the GE. Modification of the GE by bismuth increases the sensitivity of the determination of gold by the peak of the electro-oxidation of gold.

Keywords: *regular solution, heat of mixing components, inversion voltammetry, modified electrode, bismuth-gold alloy.*

References

1. Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. Inversion voltammetry. M.: Mir, 1980. 278 p.
2. Gorchakov E.V., Kolpakov N.A., Karachakov L.M. Electro-oxidation of palladium-gold precipitate and analytical determination of alloy components. *Polzunovskij vestnik*. 2008, 3, 161–164.
3. Noskova G.N., Zackarova E.A., Chernov V.I., Zaichko A.V., Elesova E.E., Kabakaev A.S. Properties and application of gold-carbon composite electrodes in electrochemical methods of analysis. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*. 2012, 320(3), 109–115.
4. Braynina Kh. Z., Stozhko N. Yu., Shalyagina Zh. V. Sensor for the determination of electropositive elements. *Journal of Analytical Chemistry*. 2002, 57(10), 1116–1121.
5. Budnikov G. K., Evtugov G.A., Maystrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine. M.: BINOM. 2010. 416 p.
6. Marshakov I.K., Vvedensky A.V., Kondrashin V.Yu., Bokov G.A. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys. Voronezh: Voronezh University. 1988. 205 p.
7. Andreev Yu.A. Electrochemistry of metals and alloys. M.: PH «Higher Education and Science». 2016. 314 p.
8. Kozin L.F., Nigmatova R. Sh., Dergacheva M. B. Thermodynamics of binary amalgam systems. Alma-Ata: Science of Kaz. SSR. 1977. 343 p.
9. Kaplin A.A., Klimacheva G.V., Slepchenko G.B. The theory of voltammograms of reversible electro-oxidation of interacting components of concentrates on mercury electrodes. Regular solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 1987, 42(10), 1812–1816.

Information about authors:

Kolpakova Nina A., doctor of chemical sciences, Professor of the Department of Physical and Analytical Chemistry of the Institute of Natural Resources of Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nak@tpu.ru

Dyachenko Elena N., post-graduate student of the Department of Physical and Analytical Chemistry of the Institute of Natural Resources of Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: endyachenko@tpu.ru