

Д. И. Куликова

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛИГАНДА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СУРЬМЫ (III)

Ключевые слова: анодные процессы, поляризационные кривые, комплексы сурьмы (III).

В работе рассмотрено влияние природы лиганда, его концентрации, кислотности среды на анодное поведение сурьмы (III) в цитратных электролитах в нейтральной и щелочной среде. Полученные кинетические закономерности анодных процессов продолжают исследования по разработке перспективных материалов различного функционального назначения.

Keywords: anodic processes, polarization curves, complexes of antimony.

This work considers the influence of the nature of the ligand concentration, and pH of the medium on the anodic behavior of antimony (III) citrate in electrolytes in neutral and alkaline condition. The kinetic patterns of anodic processes continue research on the development of advanced materials for various applications.

С внедрением наукоемких технологий и разработкой новых материалов, повышаются и требования к веществам, появляется необходимость более глубокого изучения их физико-химических характеристик.

Основная область использования сурьмы – покрытия гальваническими сплавами, в состав которых она входит. Сплав Au — Sb, содержащий до 3% сурьмы, применяют в производстве транзисторов и для повышения износостойкости контактов. Достаточно долей процента сурьмы для заметного повышения твердости золотых покрытий. Износостойкость покрытий сплавом Au — Sb с содержанием 1,5% сурьмы превышает износостойкость золотых покрытий в 10—15 раз.

Состав и структура цитратных комплексов сурьмы(III) в значительной степени зависят от pH электролита,

Ранее [1] исследование комплексообразования в цитратных электролитах методами pH-метрии и ИК-спектроскопии [2] показало, что состав и структура образующихся частиц в значительной степени зависит от pH электролита, что, в свою очередь, отражается на качестве и внешнем виде осаждаемых покрытий. В цитратной системе уже при pH 3,5 сурьма(III) образует координационные связи с тремя карбоксильными группами лимонной кислоты, при увеличении значения pH до 5,0 ближайшее окружение иона металла состоит из атомов кислорода трех карбоксильных групп и одной спиртовой группы. В том числе, потенциал сурьмяного электрода в значительной мере определяется кислотностью среды, что связано с реакциями гидролиза соединений сурьмы (III) в водных растворах. В более поздних работах проанализировано комплексообразование непереходных элементов в водных растворах [3], периодичность в свойствах комплексных соединений [4].

Экспериментальная часть

Для получения информации об электродных процессах, протекающих в системе Sb(III) – C₆H₈O₇ – H₂O, были использованы методы

циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода. Циклические вольтамперограммы снимали в растворе, содержащем (моль/л): C (SbCl₃) = 2,5·10⁻², C(C₆H₈O₇) = 1·10⁻¹, на фоне сульфата натрия (ионную силу растворов μ поддерживали равной 1,5). Выбор фоновых электролитов обусловлен тем, что он способствовал получению сурьмяных покрытий, хорошо сцепленных с основой. Для кинетических исследований использован аппаратный комплекс, состоящий из импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, блока преобразования и связи с персональным компьютером типа IBM-PC. В работе использован платиновый вращающийся дисковый электрод конструкции Института электрохимии АН РФ им. А.Н. Фрумкина, который покрывался электролитически сурьмой из цитратного электролита. Подготовка электрода велась по стандартной методике. Для приготовления исследуемых растворов использованы реактивы (“ч.д.а”): лимонная кислота и сульфат натрия, которые очищались от примесей перекристаллизацией из водного раствора. Концентрацию ионов сурьмы(III) определяли броматометрически.

Обсуждение результатов

Анализ анодных ветвей циклических вольтамперограмм, снятых в цитратных растворах различной кислотности показал, что наблюдается ток электроокисления сурьмы с четко выраженным максимумом, потенциал которого сдвигается в область отрицательных значений с увеличением pH раствора. Ход поляризационных кривых позволил сделать предположение об участии гидроксид-ионов в процессе электрорастворения сурьмы в слабокислой и слабощелочных растворах. Угловой коэффициент $\partial E / \partial \text{pH} = -0,083$, был использован для расчета числа гидроксид-ионов, участвующих в поверхностном комплексообразовании. Для определения лимитирующей стадии электродного процесса сняты анодные ветви циклических вольтамперограмм в зависимости от скорости

развертки поляризующего напряжения при pH 6,0 - 9,0; а также от концентрации лиганда при фиксированном значении pH.

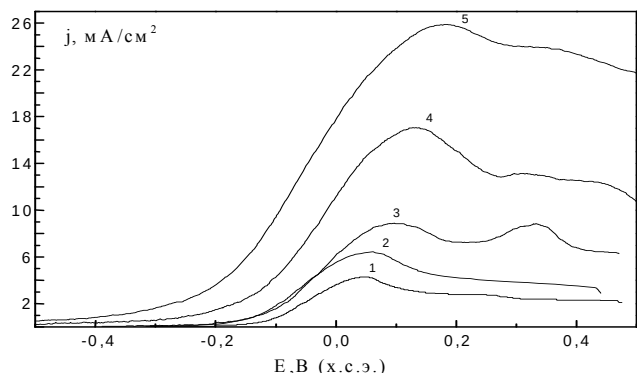


Рис. 1 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(\text{SbCl}_3) = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1,0 \cdot 10^{-1}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-1}$; pH=6,0; v : (В/с): 1 - $1 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $5 \cdot 10^{-2}$; 4 - $1 \cdot 10^{-1}$; 5 - $2 \cdot 10^{-1}$ В/с

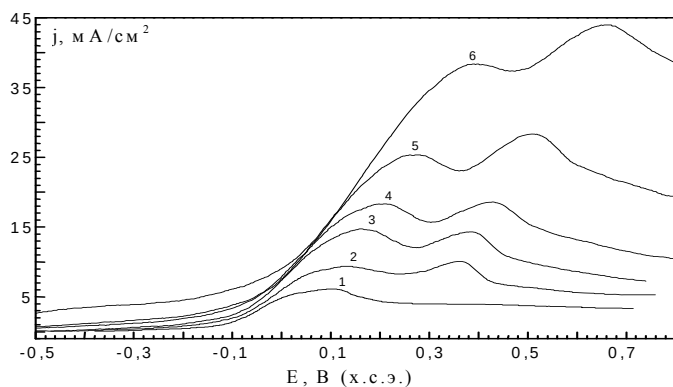


Рис. 2 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(\text{SbCl}_3) = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1,5 \cdot 10^{-1}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-1}$; pH 6,0; v : (В/с): 1 - $1 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $5 \cdot 10^{-2}$; 4 - $1 \cdot 10^{-1}$; 5 - $2 \cdot 10^{-1}$; 6 - $5 \cdot 10^{-1}$

При pH 6,0 (рис. 1,2) на поляризационных кривых анодного электро растворения сурьмы наблюдаются два пика (рис.). При увеличении скорости развертки потенциала и концентрации цитрат-ионов заметно смещение потенциалов максимума тока в область положительных значений потенциалов. Рассчитанные значения $\partial E / \partial \lg v$ и $\partial E / \partial \lg C_{\text{цит}}$ представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Кинетические параметры процесса электро растворения сурьмы в цитратных растворах

pH	$C_{\text{цит}}$, моль/л	j_{p1} , мА/см²	E_{p1} , В	j_{p2} , мА/см²	E_{p2} , В	$\partial E / \partial \lg v$	$\partial E / \partial \lg C_{\text{цит}}$
6,0	0,10	9,0	0,10	9,0	0,33	0,10	0,27
	0,15	15,0	0,16	14,0	0,38	0,11	
7,5	0,10	6,9	0,03	5,0	0,25		
9,0	0,125	11,2	0,04	10,5	0,30	0,11	
	0,15	14,5	0,08	13,0	0,30	0,16	

Дальнейшее защелачивание растворов, содержащих цитратные комплексы сурьмы(III) до pH 7,5 и 9,0, приводит к изменению формы анодных поляризационных кривых (рис.3,4,5). На них, наряду с двумя выраженными волнами, появляется предволна, которая охватывает в зависимости от pH значительную область потенциалов от -0,8 до -0,1В.

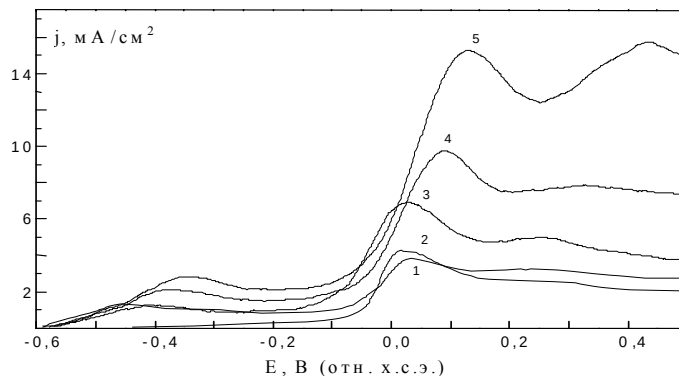


Рис. 3 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(\text{SbCl}_3) = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1,5 \cdot 10^{-1}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-1}$; pH 7,5; v : (В/с): 1 - $1 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $5 \cdot 10^{-2}$; 4 - $1 \cdot 10^{-1}$; 5 - $2 \cdot 10^{-1}$

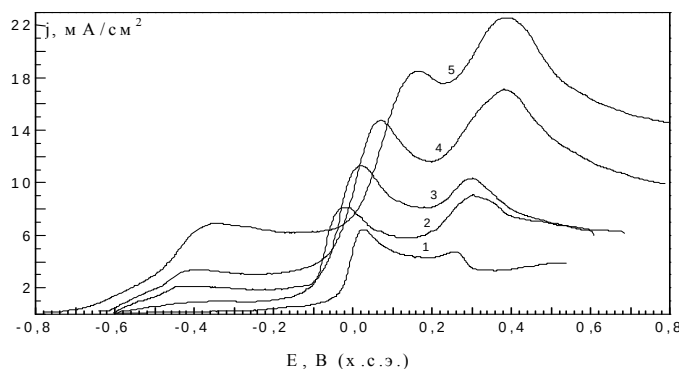


Рис. 4 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(\text{SbCl}_3) = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1,25 \cdot 10^{-1}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-1}$; pH 9,0; v : (В/с): 1 - $1 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $5 \cdot 10^{-2}$; 4 - $1 \cdot 10^{-1}$; 5 - $2 \cdot 10^{-1}$

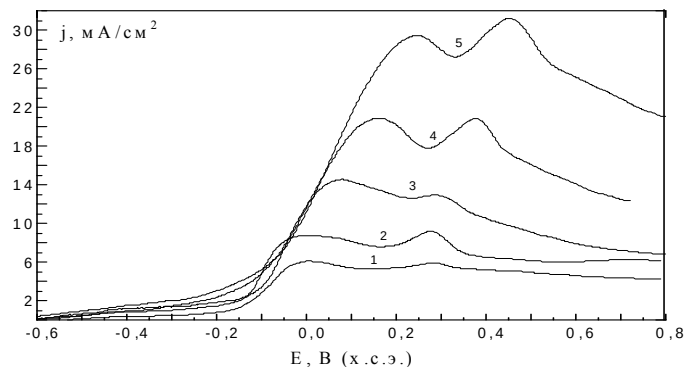


Рис. 5 - Анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в растворе состава (моль/л): $C(\text{SbCl}_3) = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1,5 \cdot 10^{-1}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \cdot 10^{-1}$; pH 9,0; v : (В/с): 1 - $1 \cdot 10^{-2}$; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$; 3 - $5 \cdot 10^{-2}$; 4 - $1 \cdot 10^{-1}$; 5 - $2 \cdot 10^{-1}$

Кинетические параметры анодного процесса электрорастворения сурьмы в растворах с различной кислотностью и различным соотношением концентраций металл-лиганд представлены в таблице 1.

Значение βn , рассчитанное из $\partial E / \partial \lg v$, составляет 0,5. Это позволяет сделать вывод, что процесс ионизации сурьмы в цитратных растворах протекает стадийно, причем отщепление первого электрона является замедленной стадией. Зная βn , и используя значения $\partial E / \partial \text{pH}$ и $\partial E / \partial \lg C_{\text{cit}}$, рассчитывали число гидроксид- и цитрат-ионов, участвующих в поверхностном комплексообразовании. Расчеты показали, что в нейтральной и слабощелочной среде в ионизации сурьмы непосредственное участие принимает один гидроксид-ион, $x = 0,83$. Наряду с гидроксид-

ионами независимо от кислотности раствора в электроокислении сурьмы участвуют также цитрат-ионы, $x = 2,3$.

Литература

1. Куликова Д. И. Комплексообразование сурьмы(III) с лимонной кислотой /Д. И. Куликова, Д. М. Куликова, М. С. Шапник//Вестник КГТУ.-2007.-№2.-С.26-34.
2. Куликова Д. И. Изучение спектроскопических свойств соединений сурьмы(III)/Д. И. Куликова, Д. М. Куликова, М. С. Шапник //Вестник КГТУ.-2008.-№4.-С.18-23.
3. Куликова Д. И. Комплексообразование непереходных элементов в водных растворах /Д. И. Куликова, Д. М. Куликова//Вестник КГТУ.-2009.-№4.-С.35-39.
4. Куликова Д. И. Периодичность в свойствах комплексных соединений /Д. И. Куликова, Д. М. Куликова//Вестник КГТУ.-2010.-№2.-С.301-306.

© Д. И. Куликова – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, dkulikova@mail.ru.