

УДК 541.13; 546.23; 546.24

ЭЛЕКТРОХИМИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

А. И. Алекперов

Обзор посвящен основным достижениям в области электрохимии селена и теллура.

Обсуждены вопросы, касающиеся кинетики и механизма катодного восстановления разных степеней валентности и анодного окисления селена и теллура в водных и неводных растворах.

Показана область практического применения электрохимии для выделения, рафинирования и определения малых количеств указанных элементов.

Библиография — 178 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ:

I. Введение	585
II. Электрохимическое поведение селеновых и теллурических электродов в различных по составу электролитах	586
III. Катодное и анодное осаждение селена и теллура	593
IV. Полярография селена и теллура	604

I. ВВЕДЕНИЕ

Селен и теллур относятся к числу редких элементов, которые широко применяются в различных областях современной техники. Эти элементы обладают рядом специфических свойств. По мере повышения степени чистоты выявляются их новые свойства, расширяются масштабы и специфика их применения.

С расширением области их использования возникает необходимость интенсивного изучения химических и физико-химических свойств, а также технологии получения чистых и сверхчистых селена, теллура и их соединений.

Современное состояние химии и технологии получения чистых и сверхчистых селена и теллура описано в монографиях Чижикова и Счастливого^{1,2}, Кудрявцева³, Назаренко, Ермакова⁴, Багнола⁵, Юхтанова⁶ и в обзорах^{7,8}.

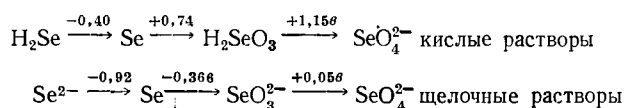
По электрохимии теллура первая работа появилась в начале XIX в., почти на 100 лет позже началось исследование электрохимического поведения селена. Затем время от времени появлялись отдельные статьи,

часто содержащие разноречивые данные. Систематическое изучение электрохимии селена и теллура началось в 50-х—60-х годах нашего столетия в связи с интенсивным применением их в новой технике. В настоящее время накопилось значительное количество материала, который следует систематизировать в отдельном обзоре.

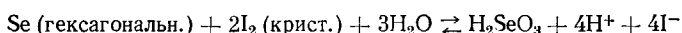
II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНОВЫХ И ТЕЛЛУРОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПО СОСТАВУ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

1. Окислительно-восстановительные потенциалы селена и теллура

Селен. Помимо металлического состояния селен имеет степень окисления —2, +2, +4, +6. Для наиболее устойчивых состояний схема окислительно-восстановительных потенциалов представляется в следующем виде⁹:



Стандартный потенциал системы селен — селенистая кислота был определен¹⁰ путем непосредственного измерения константы равновесия:



и был принят равным +0,74 в*.

Исходя из того факта, что для данной системы достигается равновесное состояние, сделан вывод, что система селен — селенистая кислота является обратимой.

Стационарный потенциал селенового электрода в селенисто-кислых растворах соответствует значениям равновесного потенциала системы селен — селенистая кислота¹¹. Равновесное состояние системы селен — селенистая кислота достигается также в растворах, содержащих хлористое олово. Реакция восстановления селенистой кислоты под действием SnCl_2 позволяет рассчитывать константу равновесия реакции¹²:



Титрованием растворов селенистой кислоты хлористым оловом при различных концентрациях соляной кислоты установлено¹³, что при 2—8 М НСl потенциал системы $\text{Se}/\text{SeO}_3^{2-} = +0,74$ в. Отсюда следует, что в интервале указанных концентраций НСl в системе $\text{SeO}_2 + \text{HCl}$ селен преимущественно присутствует в растворе в виде селенистой кислоты.

Теллур — растворяется в щелочах и кислотах, обладающих окислительными свойствами. Он образует соединения как в положительных (Te^{2+} , Te^{4+} , Te^{6+}) **, так и в отрицательных (Te^{2-} , Te^{2-}) валентных состояниях. Наиболее устойчивыми соединениями теллура являются его четырехвалентные соединения. Теллур в четырехвалентном состоянии образует многочисленные комплексные соединения⁴. В 2,5 М солянокислом растворе комплексное соединение теллура имеет состав H_2TeCl_6 ¹⁴. В растворах 3,5—7 М НСl, как отмечено в¹⁵, существует по крайней мере четыре различных комплексных иона теллура, которые переходят друг в друга при изменении концентрации соляной кислоты.

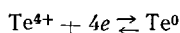
* Стандартные потенциалы даны относительно водородного электрода.

** Индексы валентностей характеризуют степень окисления, а не строение ионов.

Потенциал Те-электрода в солянокислых растворах четырехвалентного теллура впервые измерили Райхинштейн¹⁶ и Казарновский¹⁷. С повышением концентрации соляной кислоты от 0,05 до 4,5 М потенциал теллуrowого электрода возрастает. Наибольшее значение (+0,567 в) он приобретает в 2, 5 М НСl. Это значение было принято^{16, 17} за равновесный стандартный потенциал системы Те/Те⁴⁺. Это не вполне справедливо, так как авторы приводят следующие недостаточно обоснованные допущения: ТеСl₄ полностью диссоциирован на Те⁴⁺ и Сl⁻, коэффициент активности равен 1.

Не вполне обоснованным можно считать также введение поправки Яковлевой и Андреевым¹⁸ в расчете определения величины стандартного потенциала Те-электрода в солянокислых растворах. Авторы указывают, что поскольку в литературе нет данных о коэффициентах активности ионов Те⁴⁺ и получить их весьма трудно, можно за их значения принять величины коэффициентов активности ионов [Fe(CN)₆]⁴⁻. Как известно, коэффициент активности электролита зависит от взаимодействия ионов с образованием ионных ассоциаций. Очевидно электростатическое и специфическое взаимодействия для различных ионов должны быть различными и, следовательно, отождествлять коэффициенты активности разных ионов нельзя.

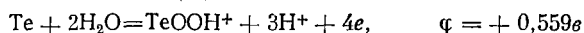
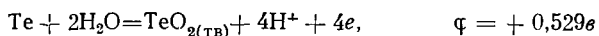
Таким образом, величину +0,576 в можно назвать не стандартной, а экспериментальной или кажущейся величиной, которая наблюдается в системе Те/Те⁴⁺, когда соотношение концентраций в ней соответствует стехиометрии электрохимической реакции



Путем измерения равновесного потенциала при осаждении теллура из солянокислых растворов хлористым оловом установлено¹³, что при концентрации соляной кислоты 2—3 М кажущийся потенциал восстановления практически не зависит от концентрации кислоты и составляет +0,584 в. С дальнейшим увеличением концентрации кислоты потенциал восстановления теллура уменьшается.

Поверхность Те-электрода быстро окисляется, причем окисная пленка оказывает существенное влияние на потенциал электрода. Электроды, подвергнутые обработке в атмосфере водорода при —200° и затем подогреву при 400° в высоком вакууме, обладают в буферных растворах (не содержащих О₂) потенциалом, который соответствует системе Те/ТеО₂ (в интервале рН 2—12)¹⁹.

Для системы теллур — теллуристая кислота Шуман²⁰ непосредственным измерением потенциала нашел следующие данные:



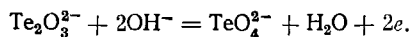
По мере увеличения рН потенциал теллуrowого электрода сдвигается и в щелочных растворах принимает отрицательное значение. Э. д. с. цепи Те(тв.)/ТеО₂(тв.) буферный раствор/каломельный электрод при *t* 25° в области рН 2,2—8 описывается уравнением: $\varphi = 0,349 - 0,058 \text{ рН}$ ²¹. В этих условиях электрод может быть использован в качестве индикаторного в ацидиметрических титрованиях.

В 1 М растворе NaOH потенциал системы Те/ТеО₃²⁻ — —0,395 в (н. к. э.)^{* 18}. Резкое изменение потенциала Те-электрода в щелочных электролитах связано с наличием реакции $3\text{Te} + 6\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + 2\text{Na}_2\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$.

* н. к. э. — насыщенный каломельный электрод.

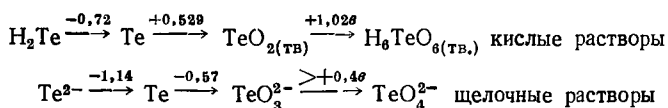
В результате протекания этой реакции в приэлектродных слоях, вероятно, изменяется состав электролита, в нем появляются ионы Te^{2-} , создаются совершенно новые условия для теллуrowого электрода. Другой причиной падения электродного потенциала с изменением концентрации щелочи, может служить изменение состава и структуры теллурит-ионов.

Стандартный потенциал системы $\text{TeO}_3^{2-}/\text{TeO}_4^{2-}$ в щелочных растворах был получен на основании реакции окисления теллурита гипонитатом⁹.



Найдено, что $\varphi = +0,4$ в.

Таким образом схему потенциалов теллуrowых систем можно изобразить так:



Более подробные сведения о тщательно выверенных значениях стандартных потенциалов теллуrowых систем и зависимость потенциала теллуrowого электрода от pH приведены в²².

2. Электролитические реакции на селеновом и теллуrowом электродах

Селен. При сравнении величин электропроводности по ряду S, Se, Te видно, что электропроводность серы весьма незначительна, теллур по электропроводности напоминает металлы, селен обладает полупроводниковыми свойствами. Полупроводниковые свойства и фоточувствительность оказывают сильное влияние на электрохимическое поведение селена.

При поляризации селена с типом проводимости n и p в 0,1 N растворе серной кислоты Гобрехт с сотр.²³ заметили, что поляризация на селене n -типа почти не изменяется при освещении и определяется в основном омическим сопротивлением электрода. В случае селена p -типа освещение заметно снижает величину катодной поляризации. Анодная поляризация при освещении снижается гораздо меньше. Различное действие освещения на катодный и анодный процессы указывает на то, что снижение катодной поляризации в данном случае не может происходить только за счет уменьшения омического сопротивления селена под действием света. Высокая катодная поляризация, очевидно, обусловлена тем, что в катодной реакции восстановления ионов водорода участвуют свободные электроны, концентрация которых в селене p -типа может быть очень низкой.

Высокая катодная поляризация в темноте и снижение ее при освещении замечена при электролитическом осаждении селена на селеновом электроде из селенисто-кислых электролитов²⁴, а также из слабо и сильно-носоляно-кислых растворов двуокиси селена²⁵.

После приложения внешней э.д.с. к электродам электролитической ячейки, состоящей из двух селеновых электродов, погруженных в 57% H_2SeO_3 , катод проявляет высокую чувствительность к освещению, которая составляет примерно 1000 ма/люмен .

Полагают²⁶, что столь высокая светочувствительность подобного фотогальванического элемента обусловлена образованием на поверхности

селенового электрода запорного слоя, роль которого выполняют адсорбированные атомы водорода (твердый раствор водорода в селене), возникающие от восстановления на электроде ионов H^+ .

Фотогальванический эффект на электроде из селена (золотая фольга, покрытая красным селеном) в водных растворах соляной кислоты изучался в работе ²⁷.

Теллур. При погружении теллуrowого электрода в растворы $0,1\ N\ H_2SO_4$ или $0,1\ N\ NaOH$, при малых плотностях тока ($5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}\ a/cm^2$) в начальной стадии катодной поляризации наблюдается сильный скачок потенциала в сторону уменьшения его положительного значения, связанный с падением IR . Последующее медленное изменение потенциала (перед достижением постоянного значения) связано с восстановлением окисной пленки, формированием двойного слоя, восстановлением ионов H^+ и образованием молекул водорода на поверхности электрода.

В случае анодной поляризации в начальный момент быстрое повышение потенциала связано с ионизацией H_2 , образующейся при катодной поляризации. Последующее медленное изменение потенциала является следствием выделения кислорода, которое сопровождается окислением металла ²⁸. Когда поверхность электрода полностью покрыта окислами, потенциал приобретает постоянное значение и изменяется только с изменением плотности тока.

Поляризационные кривые $\eta - \lg i$ (зависимость перенапряжения водорода η от $\lg i$), измеренные с помощью Те-электрода в растворах $0,05$ — $5\ N\ H_2SO_4$, в буферных растворах $pH\ 3$ — 13 и в $0,1\ N\ NaOH$ имеют два прямолинейных участка с величинами наклонов $\sim 0,04\ в$ и $\sim 0,12\ в$. Исходя из этого в ²⁸ предполагается, что в указанных средах выделение водорода на теллуре происходит по электрохимическому механизму.

В солянокислых растворах наклон кривых $\eta - \lg i$ меняется в зависимости от концентрации кислоты (рис. 1). В растворах с концентрацией HCl ниже $0,3\ N$ кривые $\eta - \lg i$ состоят из двух прямолинейных участков с наклонами $b_1 = \sim 0,04\ в$, $b_2 = \sim 0,12\ в$. Предполагают ²⁹, что в этих растворах выделение водорода на теллуре происходит по электрохимическому механизму с замедленным протеканием реакции образования молекулы водорода из H^+ и адсорбированного атома водорода. В более концентрированных растворах HCl , на кривой $\eta - \lg i$ имеется один прямолинейный участок с величиной наклона $0,06\ в$.

Для объяснения изменения значений наклона в более кислых растворах HCl в ²⁹ делают предположение о том, что выделение водорода на теллуре происходит по «двойственному механизму», т. е. замедленным процессом могут быть две стадии, протекающие с очень близкими скоростями.

Составляя кинетическое уравнение для возможных стадий процесса катодного выделения водорода на теллуре авторы на основании теоре-

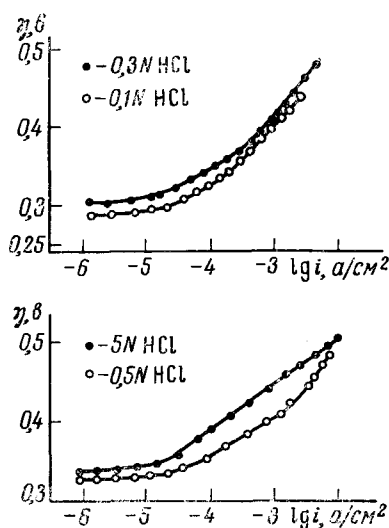


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные с помощью Те-электрода в растворах соляной кислоты ²⁹

тического представления Бокриса и Поттера³⁰, рассчитали наклон кривых $\eta - \lg i$ для различных механизмов.

Полученные данные показали, что в более кислых растворах HCl, при низких плотностях тока выделение водорода на теллуре может происходить по двойственному электрохимически-каталитическому механизму с замедленным протеканием двух различных стадий с близкими скоростями.

В области малых плотностей тока ($1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ а/см²) в солянокислых растворах выделение водорода на теллуровом электроде происходит по механизму замедленного разряда. При дальнейшем повышении плотности тока (до $1 \cdot 10^{-2}$ а/см²) начинается катодное растворение с образованием гидрида теллура³¹.

При электровосстановлении $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на Те-электроде³², как и в случае Hg³³ и других электродов^{34, 35}, с понижением концентрации индифферентного электролита (KCl) вблизи точки нулевого заряда ($\varphi = -0,30$ в (н.к.э.)) на кривых i, φ наблюдается спад тока, что обусловлено влиянием двойного электрического слоя на кинетику электрохимической реакции. Увеличение концентрации индифферентного электролита приводит к постепенному снятию торможения реакции и при концентрации 0,1 N торможение реакции полностью снимается. Анионы Cl^- , Br^- не оказывают заметного влияния на кинетику электровосстановления $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на теллуре, а I^- приводит к резкому торможению реакции.

3. Анодное и катодное растворение селена и теллура

Селен. При анодной поляризации селенового электрода в кислых и нейтральных растворах протекает интенсивное анодное растворение селена. В зависимости от условий электролиза и состава электролита продуктом анодной реакции бывает селенистая кислота или смесь селенистой и селеновой кислот. В растворах селенистой кислоты происходит концентрирование самой кислоты, причем анодные реакции осуществляются без заметного торможения с выходом по току, близким к 100%²⁵.

Важным узлом в процессе рафинирования селена является получение селенистой кислоты, которую синтезируют путем сжигания технического селена в токе кислорода с последующим растворением образующейся двуокиси селена в дистиллированной воде. Данные²⁵ позволяют считать, что электрохимический метод (анодное растворение селена или взаимодействие электрогенерированного хлора с порошкообразным селеном в одной ванне) может быть перспективным для получения селенистой кислоты.

Высокое сопротивление селена ($10^3 - 10^{11}$ ом·см) затрудняет использование чистого селена в качестве анодов. Поэтому были употреблены аноды, состоящие из смеси селена с графитом. Наиболее подходящее соотношение Se:графит=3:1.

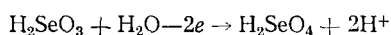
Измерение поляризационных кривых с помощью селен-графитового анода в различных электролитах показывает, что при малых плотностях тока анодные кривые в первом приближении не отличаются от кривых, полученных при анодном растворении тонких пленок селена. В области больших токов (> 10 ма/см²) наблюдается линейная зависимость между плотностью тока и величиной поляризации.

Характер поляризационных кривых показывает, что основной причиной высокой поляризации является омическое падение потенциала в самом электроде, а в случае растворов H_2SeO_3 , обладающих плохой электропроводностью, омическое падение потенциала в электролите.

Синтез селенистой кислоты путем взаимодействия электрорегенерированного хлора с селеном осуществляется без инертного токопроводящего материала. В качестве электролита применялась смесь растворов HCl и NaCl , плотность тока на аноде (графит) $30\text{--}40 \text{ ма/см}^2$, катод — титан, помещенный в диафрагму из полихлорвиниловой ткани. Полученная кислота содержит небольшие количества H_2SeO_4 .

При анодной поляризации селенового электрода, содержащего Br_2 в виде примесей, в растворе кроме H_2SeO_3 появляется HBr и HBrO_3 ³⁶.

При электролизе селенистой кислоты на аноде можно приготовить селеновую кислоту и ее соли:



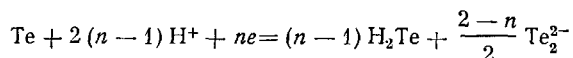
Метод анодного окисления селенистой кислоты был предложен для получения селеновой кислоты и ее соли, свободных от примесей других элементов ^{37, 38, 39}.

Специальное исследование по катодному растворению селена, по-видимому, не проводилось. Но в ³⁷ отмечено, что при электролизе растворов KOH , катод — селен, анод — платина образуются ионы полиселенида типа Se_n^{2-} , где n может быть равным 4,4.

Теллур. В процессе электролиза щелочных растворов с применением Te -электродов, теллур растворяется как анодно, так и катодно. В результате катодного растворения теллура образуются ионы Te^{2-} и Te_2^{2-} .

На образование ионов Te_2^{2-} при катодной поляризации теллура в щелочных растворах указывали еще Ле-Блан ⁴⁰, Мюллер и Новаковский ⁴¹. Они обнаружили, что в процессе электролиза растворов щелочей с применением Te -электрода не происходило выделение газа ни на одном из электродов. Оба электрода растворялись. При электролизе раствора KOH раствор у катода окрашивается в красный цвет (образуются полителлуриды). Анод растворяется с переходом в раствор теллура с валентностью, близкой к четырем, в форме Te^{4+} ; большая часть этих ионов реагирует с ионами OH^- , образуя TeO_3^{2-} . В условиях, когда в растворе одновременно присутствуют положительные и отрицательные ионы теллура, устанавливается равновесие: $3\text{Te} \rightleftharpoons 2\text{Te}^{2-} + \text{Te}^{4+}$. В концентрированных щелочных растворах с измеримым количеством продуктов равновесие этой реакции сдвигается вправо, а при разбавлении раствора реакция протекает в обратном направлении.

Основным продуктом при катодном растворении теллура в растворах с $\text{pH} < 9$ являются ионы теллура Te^{2-} , а при $\text{pH} > 12$ ионы Te_2^{2-} . В интервале $\text{pH} 9\text{--}12$ в растворе образуется смесь Te^{2-} и Te_2^{2-} . Согласно ⁴²⁻⁴³, суммарная реакция растворения теллуrowого катода может быть представлена в виде:



Значение n , приходящееся на один атом растворяющегося теллура равно 2 в кислых и 1 — в щелочных растворах.

Замечено ⁴⁴, что в щелочных растворах стационарный потенциал ($\varphi_{\text{ст.}}$) Te -электрода во времени меняется очень медленно, достигая в 1 N KOH — 0,15 в, а в 0,1 N NaOH — 0,08 в.

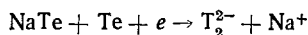
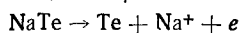
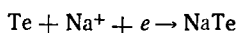
После предварительной катодной поляризации электрода $\varphi_{\text{ст.}}$ равен — 0,75 в и постепенно сдвигается в сторону менее отрицательных величин. Этот сдвиг $\varphi_{\text{ст.}}$ происходит за счет самопроизвольного окисления Te_2^{2-} (образовавшегося из теллуrowого электрода при катодной поляризации) до Te и TeO_3^{2-} .

Поляризацию теллуrowого электрода в растворах NaOH ⁴⁵, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и NH_4OH ⁴⁶ исследовал Авад.

В растворах 0,005—0,01 *N* NaOH , при плотностях тока $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ *a/cm*² кривые $\eta - \lg i$ имеют один прямолинейный участок с коэффициентом наклона $\sim 0,1$ в. В более концентрированных растворах (до 5 *N* NaOH) два участка с коэффициентами $b_1 = \sim 0,04$ в и $b_2 = \sim 0,1$ в. Предполагается, что при низких концентрациях NaOH катодный процесс лимитируется разрядом ионов Na^+ . При плотностях тока $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ *a/cm*² в растворах 0,5—5 *N* NaOH кривые $\eta - \lg i$ частично располагаются положительнее потенциала нормального водородного электрода. В прикатодном пространстве раствор становится красным, что указывает на появление полителлуридов.

Сравнение экспериментальных наклонов с расчетной величиной (0,06 в), полученной согласно реакции $2\text{Te} + 2e \rightarrow \text{Te}_2^{2-}$ дает основание полагать, что образование Te_2^{2-} непосредственно по этой реакции невозможно.

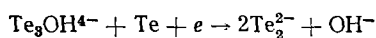
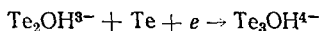
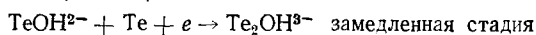
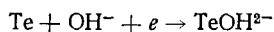
Поэтому автор ⁴⁶ предполагает, что катодное растворение теллура протекает стадийно при участии катиона электролита по схеме:



В растворах $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и NH_4OH стадийный процесс согласно ⁴⁶ может быть представлен на основе допущения о двухатомной природе теллура:



В растворах 0,5 *M* NH_4OH и 0,005; 0,01 *N* $\text{Ba}(\text{OH})_2$ скорость растворения управляется разрядом катиона электролита, т. е. замедленной стадией (2). При высоких концентрациях $\text{Ba}(\text{OH})_2$ скорость определяется электрохимической реакцией; замедленной стадией является реакция (4). Однако экспериментальные данные Авада не подтверждают его суждений о значении стехиометрических чисел вышеприведенных реакций. Порядок реакции по ионам натрия в двойном слое не соответствует данным эксперимента. Поэтому авторы ⁴⁷ считают, что, вероятно, образование Te_2^{2-} протекает без участия катиона щелочи по схеме:



Можно также допустить, что полителлурид возникает вследствие взаимодействия иона Te_2^{2-} с элементарным теллуrom на поверхности электрода.

Одних только поляризационных данных, которые были использованы для установления механизма катодного растворения теллура недостаточно. Необходимо также установить природу промежуточных продуктов, определить выход по току по наиболее устойчивому продукту, который накапливается и обуславливает замедленную стадию. Поэтому

трудно в настоящее время однозначно оценить ту или иную предложенную схему.

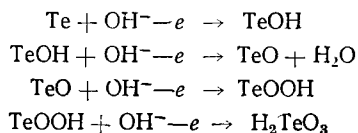
Катодное растворение теллура в некоторых случаях используют для получения теллуристого водорода³⁷.

Анодное поведение теллура изучалось в кислых⁴⁸⁻⁵¹ и в щелочных^{40, 52, 53} растворах. Авторы^{50, 51} на основании поляризационных измерений полагают, что при анодной поляризации возникает ион Te^{4+} . Однако физико-химические свойства соединений теллура, а также опытные данные⁴⁸ дают достаточное основание считать, что в кислых растворах первичным анодным продуктом является Te^{2+} . В дальнейшем Te^{2+} кроме электрохимического превращения подвергается диспропорционированию, а в слабокислых электролитах вступает в реакцию гидролиза.

В 1,5—3 *M* растворах NaOH , при плотности тока 10—40 ма/см^2 анодное растворение теллура протекает со 100%-ным выходом по току. При более высоких концентрациях щелочи, выход по току превышает 100%.

В случае употребления более низких концентраций щелочи образуется нерастворимая форма теллуристой кислоты, которая отлагаясь на поверхности анода, сильно повышает омическое сопротивление анода.

Анодный процесс протекает по суммарной реакции $\text{Te} + 4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ⁵², которая состоит из ряда последовательных стадий.



III. КАТОДНОЕ И АНОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

1. Из водных растворов

Селен. В зависимости от состава электролита и условий электролиза, селен может осаждаться в виде красного аморфного, серого гексагонального или смесь этих модификаций.

Электролитическое выделение красного аморфного селена осуществляется из кислых и слабощелочных селенистокислых электролитов⁵⁴⁻⁵⁶. Электролиз проводят при 20—40°, плотности тока 10—20 ма/см^2 .

В связи с развитием ксерографии в конце 50-х годов возник интерес к методам получения пленок аморфного селена на металлической основе.

С целью получения достаточно прочных пленок красного аморфного селена при электролизе растворов селенистой кислоты и ее солей, Грэхам с сотр.⁵⁷ исследовал влияние pH среды, смачивающих реагентов, материала электрода, температуры и освещения на структуру и электрофизические свойства этих осадков. Электролиз проводился в двух ваннах: 1) кислая ванна: 350 г SeO_2 на 1 л H_2O , pH 0,8; 2) щелочная ванна: 211 г SeO_2 на 1 л слабого раствора NaOH , pH 8.

В качестве смачивающего реагента использовалась лимонная кислота. Селен осаждался на электродах из Pt, светлого Ni, черного Ni, Au, Cu, Ag, Cr, Pb. Электролиз проводили в интервале температур 5—40° при освещении от умеренного до очень сильного, создаваемого при помощи трех 500 ваттных ламп, фокусируемых на поверхность электрода. Наиболее удачные покрытия были получены на Pt и Ni. Однако полученные осадки красного аморфного селена оказались непригодными для целей ксерографии. По мнению авторов, это связано с большим содержанием примесей в электролитическом аморфном селене.

О получении селеновых покрытий электролизом сообщается также в работе⁵⁸.

В кислых растворах селен отлагается на Fe, Ni, Cu без внешней поляризации и с наложением внешней поляризации. В нейтральных растворах без внешней поляризации он отлагается только на Fe. В щелочных растворах на указанных металлах селен выделяется только с наложением внешней поляризации. Во всех случаях скорость выделения селена зависит от природы металла⁵⁹.

Замечено²⁵, что при электролизе растворов (М) $2\text{H}_2\text{SeO}_3$ (температура $20-40^\circ$, плотность тока $0,03-0,6 \text{ ма/см}^2$) и 2KHSeO_3 , $\text{pH} \sim 7$,

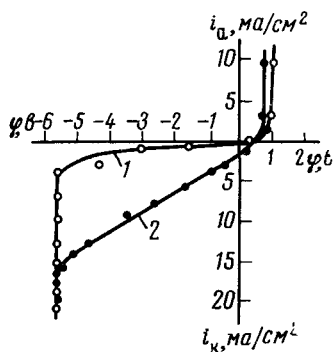


Рис. 2

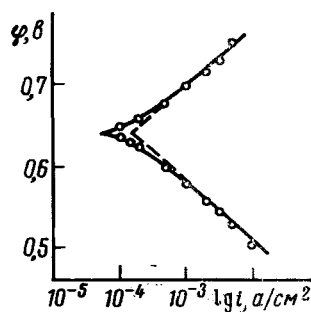


Рис. 4

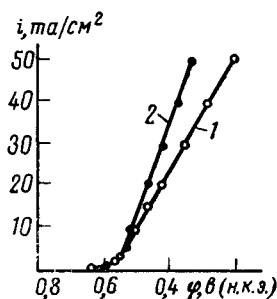


Рис. 3

Рис. 2. Катодно-анодные поляризационные кривые 2М раствора H_2SeO_3 .

1 — в темноте, 2 — при освещении²⁵

Рис. 3. Катодные поляризационные кривые раствора 840 г SeO_2 на $1 \text{ л } 18 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

1 — в темноте, 2 — при освещении⁶⁶

Рис. 4. Катодно-анодные поляризационные кривые раствора 840 г SeO_2 на $1 \text{ л } 18 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ⁶⁶

$2\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{KCl}$ (плотность тока $2,5 \text{ ма/см}^2$) на катодах из Pt и Ni осаждается серый гексагональный селен.

В интервале температур $45-70^\circ$ при плотности тока $10-30 \text{ ма/см}^2$ на катоде осаждается смесь серого гексагонального и красного аморфного селена. При повышенных температурах ($70-100^\circ$) на катоде выделяется серый гексагональный, так называемый металлический селен⁶⁰.

Добавки в электролит H_2SO_4 , HNO_3 до $1,2 \text{ N}$ снижают напряжение на ванне с $3,5$ до $2,5 \text{ в}$, но не оказывают заметного влияния на природу электролитического селена⁶¹.

При электролизе селенсодержащих растворов кислотность электролита оказывает большое влияние на характер катодного процесса²⁵.

Из раствора $2 \text{ M H}_2\text{SeO}_3$ на катоде осаждается серый, довольно рыхлый и плохо сцепленный с металлической основой осадок элементарного селена. При низких плотностях тока выход по току (ВТ) селена составляет $45-50\%$.

Катодный процесс сопровождается высокой поляризацией, которая сильно снижается при освещении поверхности электрода (рис. 2). При высоких плотностях тока на величину поляризации оказывают влияние полупроводниковые свойства осаждающегося на электроде селена. Вы-

сокий градиент потенциала в поверхностном слое селена приводит к пробоя поверхностного барьера. В режиме пробоя на электроде происходит интенсивное выделение водорода. ВТ селена снижается до 20—25%.

При освещении поверхности катода потенциал электрода смещается в сторону положительных значений и пробоя поверхностного барьера не происходит, разряд H^+ резко уменьшается, ВТ селена становится близким к теоретическому⁶².

Фон Хиппель и Блюм⁶³ осаждали серый гексагональный селен из сильноокислого электролита, содержащего 840 г SeO_2 на 1 л 18 N H_2SO_4 и рекомендовали проводить электроосаждение серого селена при температуре 90°, которая способствует максимальной скорости образования зародышей. На катоде получались плотные, однородные, хорошо сцепленные с металлической основой осадки селена. Аналогичные результаты были получены и в том случае, когда вместо H_2SO_4 использовалась H_2SeO_4 . Авторы⁶³ рекомендуют применять сильноокислые электролиты (18 N H_2SO_4 + 150 г/л SeO_2 , при 55—120°) для покрытия различных изделий из Ni, Ag, Sb и стали. Поверхность катода предварительно покрывали селенидом соответствующего металла.

В качестве анода была применена селен-графитовая смесь (9:1). В этих условиях убыль селенистой кислоты в катодной реакции компенсируется ее образованием в результате анодного окисления селена. Полученные покрытия серого гексагонального селена могут найти применение в производстве выпрямителей и фотоэлементов. Селеновые покрытия, полученные электролизом из сильноокислых электролитов, обладают четко выраженной текстурой⁶⁴.

Об электролитическом выделении серой гексагональной модификации селена на Pt-катоде при 95° из концентрированной серной кислоты, содержащей двуокись селена сообщается в⁶⁵.

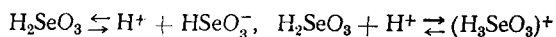
Катодное восстановление селена из сильноокислых электролитов (SeO_2 + 55—60% H_2SO_4 или H_2SeO_4) сопровождается сравнительно небольшой поляризацией.

При малых плотностях тока поляризация селенового электрода почти не меняется от освещения. Влияние освещения на поляризацию Se-электрода в концентрированных серно- и селенокислых электролитах начинает заметно сказываться при плотностях тока больше 10 $ма/см^2$. Небольшое снижение величины катодной поляризации (рис. 3) при освещении, вероятно, связано с уменьшением омического сопротивления селена под действием света.

Поляризационные кривые ($\varphi - \lg i$) катодного осаждения и анодного растворения селена, измеренные в концентрированных серно- и селенокислых электролитах при небольших плотностях тока ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ $а/см^2$) имеют один прямолинейный участок с коэффициентом наклона 0,07 в (рис. 4). Ток обмена, найденный по пересечению анодной и катодной кривых, равен $1,4 \cdot 10^{-4}$ $а/см^2$.

Таким образом, в сильноокислых растворах не наблюдается характерного для слабоокислых электролитов торможения катодной реакции, связанной с обеднением поверхностного слоя селена свободными электронами. Ток обмена в сильноокислых электролитах примерно на два порядка выше, чем в слабоокислых растворах. Выход селена по току из концентрированных серно- и селенокислых электролитов близок к 100%.

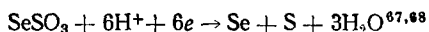
Считают⁶³, что электровосстановление селенистой кислоты из концентрированных серно- и селенокислых электролитов протекает с участием катиона $(H_3SeO_3)^+$, который образуется согласно равновесиям:



и концентрация его увеличивается с повышением кислотности электролита.

Отсутствие торможения при электровосстановлении селена из концентрированных серно- и селенокислых растворов другие авторы⁶⁸ связывают с тем, что свободные электроны, участвующие в катодном процессе, в достаточном количестве генерируются на поверхности электрода. Возможно, что центрами генерации являются адсорбированные на поверхности электрода продукты взаимодействия селена с достаточно концентрированными кислотами типа H_2SeO_4 , H_2SO_4 . Несмотря на то, что отсутствуют прямое доказательство образования и данные о природе и свойствах этих продуктов, поляризационные и емкостные измерения, а также свойства селена в концентрированных кислотах³, позволяют отдать предпочтение этому объяснению.

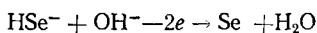
Элементарный селен легко растворяется в концентрированной серной кислоте, образуя SeSO_3 . Электролитическое восстановление SeSO_3 в 98 %-ном растворе серной кислоты протекает согласно реакции:



Выход по току близок к теоретическому. Поскольку SeSO_3 часто образуется в ходе производства серной кислоты (если сырье содержит селен), то процесс электролитического восстановления SeSO_3 может быть использован для количественного отделения селена от серной кислоты.

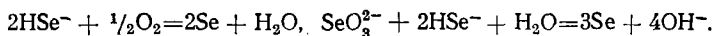
Технология электролитического получения селена из анодного шлама меднорафинировочного производства приводится в работе⁶⁹. Шлам обжигается с Na_2CO_3 , выщелачивается водой, раствор насыщается борной кислотой, фильтруется, добавлением алифатического полиосновного спирта (например 2-амино-2-метил-1,3-пропандиола) pH раствора устанавливают 8—9. Такой раствор служит католитом, в качестве анолита применяют раствор NaOH или Na_2CO_3 . Выделение селена производится при 4,5—6 в. Катод может быть изготовлен из Fe, Cu, Ti, Al, а анод из материалов, стойких к растворам NaOH .

Селен на аноде осаждается из растворов солей щелочных металлов селеноводородной кислоты по реакции:



Анодное окисление селенида натрия было использовано для покрытия пластинок выпрямителей⁷⁰. Электролиз проводили при повышенных температурах и максимальной плотности тока 10 ма/см^2 . Однако из-за неустойчивости растворов селенидов анодное осаждение селена не нашло широкого применения.

При электролизе щелочных растворов селенита на катоде образуется селенид $\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{Se}^{2-} + 6\text{OH}^-$, который может быть использован для осаждения селена на аноде. Этот процесс осложняется протеканием химических реакций,



Образующийся вследствие этой реакции коллоидный селен реагирует с селенидом и дает полиселениды, которые не участвуют в электрохимической реакции и только снижают концентрацию селенида в электролите. В определенных условиях при электролизе растворов селенита натрия в катодном пространстве образуется селенид натрия⁷¹.

2. Катодное осаждение теллура из кислых растворов

При электролизе кислых теллурсодержащих растворов в зависимости от условий электролиза и состава электролита на катоде осаждаются крупнокристаллические или мелкозернистые осадки теллура. Катодные осадки иногда бывают губчатыми. Губчатые осадки в основном образуются при электролизе слабосолянокислых растворов теллура. В составе губчатых осадков теллура обнаруживается TeO_2 , образование которой связано с гидролитическим разложением хлорида теллура в приэлектродных слоях⁷².

Из кислых растворов для электролитического осаждения теллура наилучшими электролитами являются растворы соляной кислоты. Высокое положительное значение потенциала системы Te/Te^{4+} в солянокислых растворах и хорошая растворимость TeO_2 и TeCl_4 в растворах соляной кислоты весьма благоприятны для осуществления электролитического выделения чистого теллура. Электрохимическое поведение теллура в солянокислых растворах исследовано в работах^{25, 31, 72-76}.

Мюллер и Шлоссер⁷³, проводившие впервые электроосаждение теллура из солянокислых растворов (300 г/л $\text{Te} + 200$ г/л HCl) заметили, что на катодах из Pt и Ti при 30° осаждается чистый теллур.

Для выделения теллура чистотой не менее 99,99% предельно допустимые концентрации примесей в растворе, таких как Se, Ag, Hg, Au, не должны превышать 5 мг/л, а таких как Al, Fe, Mg, Ca и др.—70—100 мг/л²⁵. Условия электролиза: электролит (мМ/л): 0,5—2,0 TeO_2 или $\text{TeCl}_4 + 2,5-5\text{HCl}$, плотность тока 15—20 ма/см², 25—30°. Такие электролиты могут быть приготовлены путем анодного растворения технического теллура в растворах соляной кислоты⁴⁸.

В составе всех осадков теллура остается хлор в виде TeCl_2 — как механическая примесь⁷². Увеличение кислотности раствора, наличие в электролите хлоридов щелочных металлов, повышение плотности тока приводят к увеличению содержания TeCl_2 .

Изменение температуры электролита заметно влияет на механизм катодного осаждения теллура и на характер осадков. Мелкозернистый осадок серого цвета выделяется на катоде при 25—50° и плотностях тока 10—15 ма/см². При 75—90° и плотности тока 20 ма/см² выделяются крупнозернистые осадки темно-серого цвета, выход по току, в расчете на Te^{4+} , снижается от 99 при 25° до 89% при —90°.

Возникновение TeCl_2 связано со стадийностью восстановления ионов Te^{4+} , через Te^{2+} . Часть ионов Te^{2+} в приэлектродных слоях реагирует с ионами Cl^- , образуя TeCl_2 , который отлагается на поверхности катода вместе со свежесосажденными слоями элементарного теллура. Другая часть ионов Te^{2+} подвергается дальнейшему электрохимическому превращению и диспропорционированию $2\text{Te}^{2+} = \text{Te}^0 + \text{Te}^{4+}$.

Интенсивное образование ионов Te^{2+} и их диспропорционирование обнаруживается при анодной поляризации Te -электрода в растворах соляной кислоты. После начала электролиза, электролит вокруг анода становится зеленовато-желтым, затем приобретает красный оттенок, переходящий в грязно-сероватую муть и, примерно через 30—40 мин. образуются кристаллы черного цвета (чистый элементарный теллур).

Непосредственное обнаружение ионов Te^{2+} в растворах после анодной поляризации осуществлялось действием окислителя ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Изучение кинетики убывания ионов Te^{2+} в растворе, после прекращения анодной поляризации теллура и химический анализ твердой массы позволили установить, что 1) при анодном растворении теллура в солянокислых растворах образуется Te^{2+} . В дальнейшем кроме электрохи-

мического превращения Te^{2+} подвергается диспропорционированию, а также в виде TeCl_2 отлагается на поверхности анода; 2) реакция диспропорционирования является реакцией второго порядка.

На катодных поляризационных кривых, измеряемых с помощью Те-электрода в солянокислых растворах 4-валентного теллура, возникает

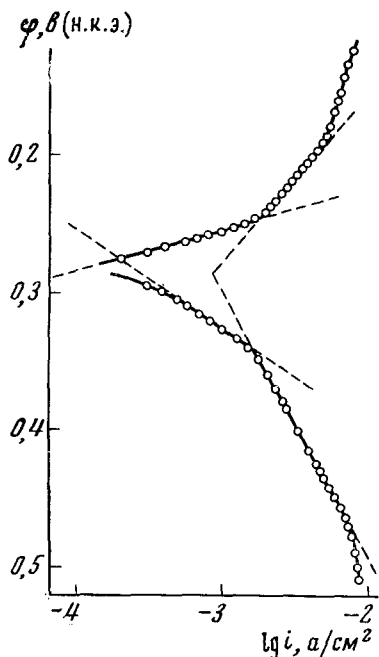


Рис. 5. Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные в растворе (М) $2\text{HCl} + 0,05 \text{ TeCl}_4$ ⁷⁴

предельный ток, который увеличивается с повышением концентрации теллура в электролите, температуры и скорости перемешивания. При концентрации HCl 2,5—5 М величина предельного тока линейно изменяется с концентрацией теллура в электролите ⁷⁴. В этом интервале кислотности теллур находится в растворе в виде комплексного иона TeCl_6^{2-} .

С уменьшением кислотности электролита хлор в комплексном ионе постепенно заменяется на H_2O или OH^- , выпадает теллуристая кислота и уменьшается концентрация ионов Te^{4+} в растворе.

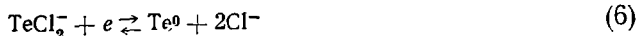
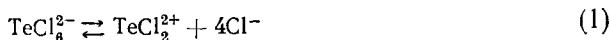
На начальных участках поляризационных кривых (рис. 5) растворов (М) : 2,5—5 $\text{HCl} + 0,02—0,25 \text{ Te}$ при 25—50° отмечаются излом и два линейных участка с разными коэффициентами наклона: $b_{\kappa_1} = 0,035$, $b_{\kappa_2} = 0,12—0,14$, $b_{a_1} = 0,066—0,070$, $b_{a_2} = 0,15—0,20$ в.

Токи обмена $i_{0,1} = 2 \cdot 10^{-4}$, $i_{0,2} = 1 \cdot 10^{-3}$ а/см².

Сопоставление результатов поляризационных измерений с непосредственным обнаруживанием ионов Te^{2+} позво-

ляет допустить, что катодное осаждение и анодное растворение теллура из солянокислых электролитов протекает стадийно.

Наиболее вероятную схему процесса можно представить в следующем виде ²⁵:



Если в реакциях (1)—(7) имеется только одна замедленная стадия, то сумма кажущихся коэффициентов переноса должна равняться числу электронов, участвующих в суммарной реакции: т. е. $\alpha' + \beta' = 4$, что не наблюдается на опыте. Поэтому следует полагать, что процесс катодного осаждения и анодного растворения теллура из солянокислых растворов сопровождается более чем одной замедленной стадией.

Возникновение ионов Te^{3+} и повышение их концентрации во время электролиза дает основание полагать, что замедленной стадией может быть реакция (5). С другой стороны, можно ожидать, что замедленная стадия имеется также в реакции (3), продукт которой кроме электрохимического превращения способен подвергаться диспропорционированию, а также оставаться в твердом виде. Если предположить, что в катодном процессе замедленной стадией являются реакции (3) и (5), в анодном (5) и (3), а предшествующие электрохимические стадии равновесны, то пользуясь закономерностями для стадийных процессов и предложенной схемой реакции можно составить кинетические уравнения.

$$i_k = k_{-3} [\text{TeCl}_6^{2-}] [\text{Cl}^-]^{4-} \cdot e^{-\frac{(1+\alpha_3) F \Phi_k}{RT}}, \text{ откуда } \alpha' = 1 + \alpha_3, \beta' = 1 + \beta_3, \alpha' + \beta' < 4$$

$i_a = k_{+5} [\text{Cl}^-]^2 \cdot e^{\frac{(1+\beta_5) F \Phi_a}{RT}}$, таким образом $\alpha' + \beta''$ необязательно должна равняться четырем, что и наблюдается на опыте.

Электроосаждение теллура из растворов, содержащих серноокислый теллур в смеси с кислым виннокислым аммонием, проводил Пеллини⁷⁷. Согласно⁷⁸ метод⁷⁷ не пригоден для электролитического выделения сравнительно больших количеств теллура, и рекомендовано вести электролиз из пиродифосфорнокислых электролитов. Электролитическое выделение теллура на свинцовом катоде из электролита $\text{TeO}_2 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ приводится в работе⁷⁹. Однако из-за агрессивности указанного электролита метод не нашел практического применения. Его изредка рекомендуют для электролитического нанесения тонких теллуристых пленок на различные металлические поверхности⁸⁰. Недавно⁸¹ снова были исследованы условия электролитического выделения теллура из сред, описанных в⁷⁹, и найдено, что на катоде отлагается плотный осадок теллура с металлическим блеском, чистотой 99,98%.

Имеются данные⁸² о том, что при электроосаждении теллура из серноокислых электролитов в ультразвуковом поле заметно увеличивается предел допустимой плотности тока для получения доброкачественных осадков теллура. В серноокислых растворах из теллуристой кислоты теллур восстанавливается до элементарного состояния, а теллуристая кислота не восстанавливается. Это свойство было использовано для разделения теллуристой и теллуристой кислот⁵⁴.

Поляризационные кривые, измеренные с помощью Те-электрода в серноокислых электролитах, позволили предположить⁸³, что катодные и анодные процессы протекают стадийно.

В буферных растворах, в интервале рН 7—10, потенциостатическим измерением установлено⁸⁴, что в катодной области потенциалов теллур находится в состоянии катодной пассивации, а в анодной области за активным состоянием следует состояние вторичной пассивации.

Первые исследования по изучению электрохимического поведения ультрамалых количеств (10^{-10} М) теллура были проведены Гош-Мазумдаром и Гайсинским⁸⁵. Авторы использовали смесь изотопов ^{129}Te и ^{127}Te в виде четырехвалентных ионов. Опыты проводили в средах HCl , HBr и H_2SO_4 или в растворах солей этих кислот. С увеличением кислотности среды потенциал выделения теллура смещается в сторону положительных величин. Природа и состояние поверхности электрода оказывает значительное влияние на потенциал выделения теллура. Электроды по значениям потенциала выделения теллура могут быть расположены в ряд — платинированная $\text{Pt} > \text{гладкая Pt} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{Ru}$.

Электроосаждение теллура проводилось также и из азотнокислых (0,5—1 М HNO_3) электролитов при максимальной концентрации теллу-

ра 1,5 г/л, электроды из платины, плотность тока 1,2—1,8 ма/см^2 ²⁵. На катоде осаждается плотно пристающий к поверхности электрода осадок теллура серого цвета; выход по току близок к 100%, заметного выделения водорода не обнаруживается.

При плотностях тока 3—5 ма/см^2 наравне с осаждением на катоде теллура протекает выделение водорода и выход по току теллура снижается до 80%. Теллур, выделенный электролизом из азотнокислых растворов, имеет более высокую чистоту, чем полученный при осаждении из солянокислых электролитов. При электролизе солянокислых растворов теллура образование теллуристого водорода обнаруживается только в случае осаждения теллура из сильно разбавленных по теллуру растворов в режиме предельного тока при 0—10°. Механизм образования H_2Te связан с протеканием реакции $\text{Te}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$ ⁸⁶. Сначала образуются теллурид-ионы, которые диффундируют от катода и взаимодействуют с ионами водорода, мигрирующими к поверхности катода. С образованием H_2Te прекращается выделение водорода; вероятно, ионы Te^{2-} адсорбируются на поверхности катода и действуют как «яд» для выделения водорода.

Электролитический метод используется также и для получения теллуридов². При электролизе растворов сернокислого натрия с применением анода из металла, теллурид которого необходимо получить, и катода — теллура, образуются теллуриды. Этим способом были приготовлены теллуриды меди и никеля. Для получения теллуридов цинка в качестве анода используется цинковая жесть, а катода — сплав теллура с платиной. Электролитом служат азотная и серная кислоты.

Условия электролитического осаждения сплавов теллура Te—Ag из азотнокислых и Te—Cd из цианистых электролитов приведены соответственно в⁸⁷ и⁸⁸. Описаны условия совместного электроосаждения Te—Cu ⁸⁹, Te—Cr ⁹⁰.

С применением катода из теллура, анода из других металлов в 1 М растворе $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$, pH 4,5 электролитическим путем были синтезированы CuTe , SnTe , ZnTe , PbTe , Bi_2Te_3 ⁹¹.

Имеется сообщение⁹² о том, что при электролизе 0,01 М растворов SeO_2 и TeO_2 в 1 М H_2SO_4 при 25° и плотности тока до 0,05 ма/см^2 , на катоде из серебра образуется соответственно Ag_2Se и Ag_2Te .

При электролизе подкисленных растворов $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ ^{93, 94}, $\text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ ⁹⁵, $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ ⁹⁶, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ ⁹⁷ и $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{SeO}_3$ ⁹⁸, на катодах из Pt, Cu, Ag, Cd, Te образуются селениды соответствующих металлов.

Образование селенидов замечено⁹⁹ также в процессе электролиза растворов H_2SO_4 , Na_2SO_4 , KNO_3 с применением катода из селена, анода из Cu, Ni, Cd и некоторых других металлов.

3. Катодное осаждение теллура из щелочных электролитов

Для электроосаждения теллура из щелочных растворов чаще всего электролит готовят растворением TeO_2 в натриевой щелочи.

В системе $\text{TeO}_2\text{—Na}_2\text{O—H}_2\text{O}$ кроме простых теллуридов типа Na_2TeO_3 , установлено также существование полителлуридов натрия типа $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{TeO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{TeO}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁰. Восстановление теллура на катоде из таких растворов довольно сложный процесс, конечным продуктом которого является элементарный теллур.

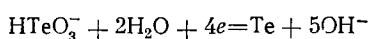
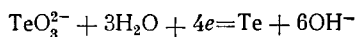
В японском патенте¹⁰¹ сообщается о получении теллура электролизом из щелочных электролитов.

В промышленном масштабе в Советском Союзе получение теллура осуществлено Гаевым с сотр.¹⁰² Электролиз проводился из электролита, содержащего 100 г/л Te и 160 г/л свободной натриевой щелочи. Теллур на катоде выделяется в виде порошка, чистотой 99,5%. Можно получить теллур с меньшим содержанием примесей, если применять более чистый электролит.

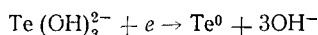
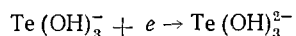
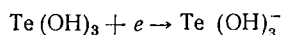
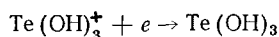
На многих медеэлектролитных и металлургических заводах^{103–106}, где накапливаются селен и теллурсодержащие отходы, организованы электролизные цеха для электровыделения теллура.

При низких плотностях тока электроосаждение теллура протекает с химической поляризацией, а при высоких имеет место концентрационная поляризация¹⁰⁷. На катодных поляризационных кривых отмечается предельный ток ($i_{пр}$) (рис. 6). С ростом концентрации щелочи в электролите предельный ток падает.

В концентрированном по щелочи электролите $i_{пр}$ линейно зависит от концентрации теллура в электролите, а в разбавленном (при отсутствии избытка щелочи) нарастание $i_{пр}$ с концентрацией теллура происходит быстрее, чем это отвечает прямой пропорциональности. Различие в величинах $i_{пр}$ теллура в растворах низкой и высокой концентрации щелочи авторы¹⁰⁸ связывают с различием природы разряжающихся теллурсодержащих частиц в концентрированных и разбавленных растворах щелочи. В концентрированных растворах щелочи на поляризационных кривых φ , $\lg i$ при относительно больших плотностях тока получается один линейный участок (рис. 7). При малых плотностях тока на катодных кривых наблюдается спад потенциала, характерный для саморазворения металла¹⁰⁹. В зависимости от концентрации щелочи в электролите суммарную реакцию электродного процесса можно представить в виде:



Если учесть, что в растворе с большим избытком щелочи имеются в преобладающем количестве ионы $[\text{Te}(\text{OH})_6]^{2-}$ ¹⁸, которые диссоциируют по реакции $[\text{Te}(\text{OH})_6]^{2-} \rightleftharpoons \text{Te}(\text{OH})_3^+ + 3\text{OH}^-$ ¹⁰⁹, то согласно предположениям^{108, 109} можно полагать, что электроосаждение теллура отвечает суммарной электродной реакции $\text{Te}(\text{OH})_3^+ + 4e \rightarrow \text{Te} + 3\text{OH}^-$, которая протекает стадийно по схеме:



Стадией, определяющей скорость реакции, является получение последнего электрона. Величина наклона прямых линий на кривых $\varphi - \lg i$, рассчитанных на основе закономерностей теории стадийных реакций с применением кинетических уравнений, удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами.

При электролизе тиотеллуридных (Na_2TeS_2) растворов на катоде осаждается теллур, на аноде элементарная сера, а также образуются полителлуриды¹¹⁰. Накопление в электролите полисульфидов приводит к снижению выхода по току теллура за счет растворения катодного теллура в полисульфиде.

В процессе электролиза щелочных растворов, содержащих селен и теллур, на катоде осаждается теллур, а в растворе остается селен. Найдены оптимальные условия, позволяющие снизить концентрацию теллура в щелочных селенсодержащих растворах до $5 \cdot 10^{-5} \%$ ¹¹¹. Щелочные

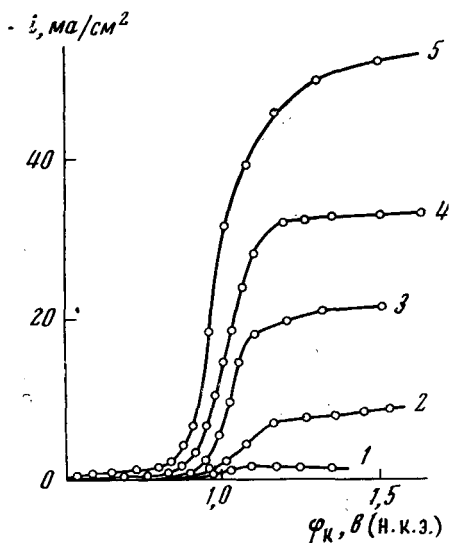


Рис. 6

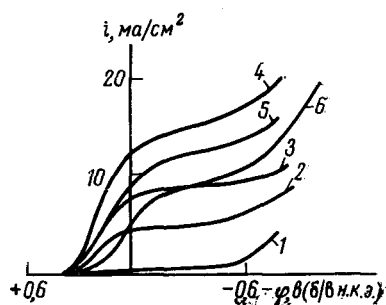


Рис. 8

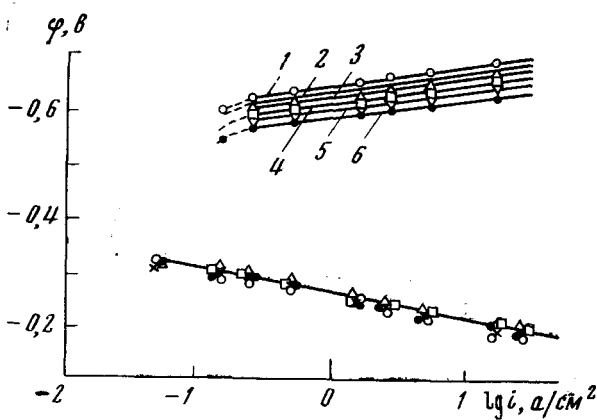


Рис. 7

Рис. 6. Катодные поляризационные кривые раствора 4M NaOH, содержащего: 1 — 0,016; 2 — 0,064; 3 — 0,16; 4 — 0,25; 5 — 0,41 M Te²⁵

Рис. 7. Катодно-анодные поляризационные кривые 2,5 M NaOH, содержащего различные концентрации теллура (M): 1 — 0,0075; 2 — 0,015; 3 — 0,03; 4 — 0,06; 5 — 0,12; 6 — 0,188¹⁰⁹

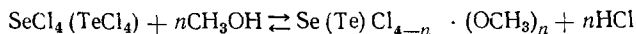
Рис. 8. Поляризационные кривые растворов (M): 1 — 0,5 HCl + CH₃OH; 2 — то же + 0,02 TeCl₄; 3 — то же + 0,03 TeCl₄; 4 — то же + 0,05 TeCl₄; 5 — 0,05 TeCl₄ + C₂H₅OH + 0,5 HCl; 6 — 0,05 TeCl₄ + 5 HCl + CH₃OH²⁵

электролиты были использованы также и для рафинирования теллура^{112, 113}. Во всех теллуристых осадках, полученных электролизом щелочных или кислых растворов, содержащих ионы щелочных металлов, имеется примесь последних в количестве 0,01—0,05 %.

4. Катодное осаждение и анодное растворение селена и теллура в неводных электролитах

Электропроводность спиртов, уксусной кислоты и этиленгликоля резко возрастает при растворении в них SeCl₄ или TeCl₄. Высокое значение электропроводности указанных растворов связывают¹¹⁴ с наличием ио-

нов H^+ и Cl^- , образующихся от диссоциации HCl , которая возникает по реакции



При электролизе спиртовых, уксуснокислых и этиленгликолевых растворов $\text{SeCl}_4 (\text{TeCl}_4)$ на катоде осаждается селен (теллур). Осадки селена в зависимости от условий электролиза, в первую очередь от температуры, могут быть аморфными или кристаллическими. Кристаллические осадки селена получают из электролитов, нагретых до $45-60^\circ$. Однако в таких условиях в процессе электролиза изменяется природа электролита, образуется селенорганическое соединение. Из таких растворов электроосаждения селена не происходит. В составе катодных осадков селена не обнаруживаются продукты промежуточного восстановления. Выход селена по току не превышает 15%. При наличии в электролите 10% ароматических углеводов выход селена по току возрастает до 27%¹¹⁵.

Как и в случае водносолянокислых растворов, катодное осаждение селена в среде названных растворителей протекает с высоким перенапряжением, которое заметно снижается при освещении поверхности электрода.

При температурах $5-10^\circ$, плотности тока $5-10 \text{ ма/см}^2$ из растворов $0,5-1 \text{ М/л}$ TeCl_4 в уксусной кислоте¹¹⁶, спиртах и этиленгликоле²⁵ на катодах из графита и титана осаждаются плотно пристающие к поверхности электрода осадки металлического теллура.

Из смешанных водноспиртовых солянокислых электролитов (воды не более 2%), при плотности тока $10-20 \text{ ма/см}^2$, $15-20^\circ$ на катоде из Pt осаждается мелкокристаллический осадок теллура.

При плотностях тока $10-20 \text{ ма/см}^2$ катодные осадки получают черно-бархатистыми.

В составе всех электролитических осадков теллура обнаруживается хлор. Содержание его зависит от условий электролиза и природы электролита. Наибольшее количество хлора (до 7%) остается в осадках, которые были выделены из уксуснокислых, а наименьшее (до 0,04%) из этиленгликолевых электролитов. Хлор в электролитических осадках теллура находится в виде двуххлористого теллура как механическая смесь²⁵.

Поляризационные измерения, проведенные с помощью Te -электрода в растворах $\text{TeCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, дают воспроизводимые результаты (рис. 8)¹¹⁷. На катодных кривых имеется участок предельного тока. Величина $i_{\text{пр}}$ возрастает с повышением концентрации теллура (кривые 2, 3, 4), температуры, интенсивности перемешивания электролита и уменьшается как при повышении концентрации ионов хлора за счет добавления в электролит HCl или LiCl (кривые 4, 6), так и при употреблении в качестве растворителя спиртов с высокими молекулярными весами (кривые 4, 5).

Начальные участки катодно-анодных поляризационных $\phi - \lg i$ кривых описываются уравнением Тафеля $b_{\kappa} = 0,055-0,060 \text{ в}$; $b_{\alpha} = 0,065-0,070 \text{ в}$.

В растворах HCl в спиртах, уксусной кислоте и этиленгликоле протекает интенсивное анодное растворение как селена, так и теллура, образуется смесь хлоридов. Низшие хлориды затем окисляются до $\text{SeCl}_4 (\text{TeCl}_4)$, которые вступают с растворителем в реакцию сольволиза или сольватации.

Анодным растворением технического теллура в растворах HCl в уксусной кислоте можно приготовить электролит, пригодный для электрополирования теллура.

Для электроосаждения теллура из расплавленных сред применили электролит состава: 50% TeO_2 + 25% KCl + 25% LiCl ¹¹⁸. Такой состав был выбран после изучения некоторых свойств бинарных систем TeO_2 + KCl , TeO_2 + LiCl , а также тройной системы TeO_2 + KCl + LiCl ¹¹⁹. Электролиз проводили при 650—680°, плотности тока 0,2 а/см². Восстановленный до элементарного состояния теллур в жидком виде накапливается на дне электролизера. Примеси в виде шлака собирались на поверхности осажденного теллура. Содержание примесей в составе катодного теллура не превышает 0,01—0,02%.

При пропускании постоянного электрического тока между двумя электродами, погруженными в расплавленный селен, одни примеси (Ag, Te, Fe) собирались в катодном пространстве, другие (Pb, As, Ni) как в катодном, так и в анодном. Наиболее чистый селен оставался в центральной части ячейки ¹²⁰.

При катодно-анодной поляризации жидкого селена в расплавленной эвтектике LiCl + KCl при 400°, на аноде селен окисляется $2\text{Se} + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2e \rightarrow \text{Se}_2\text{Cl}_2$, а на катоде образуется селенид $\text{Se} + 2e \rightarrow \text{Se}^{2-}$. В аналогичных условиях окисление теллура протекает до образования Te^{2+} , а катодный процесс ограничивается внедрением Li в Te ¹²¹.

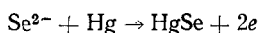
IV. ПОЛЯРОГРАФИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

По полярографии селена и теллура имеется значительное количество работ ^{122—178}.

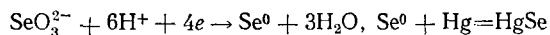
Селен. На полярограмме селенистой кислоты в зависимости от состава электролита (в первую очередь от pH среды) имеется до трех волн. Хорошо выраженная волна, пригодная для аналитических целей, появляется при потенциалах —1,4—1,5 в (н.к.э.) в интервале pH 8—9. Электродная реакция при этом протекает по схеме: $\text{HSeO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{HSe}^- + 3\text{H}_2\text{O}$.

Существуют различные толкования ^{122—127} по поводу механизма восстановления селенистой кислоты из кислых растворов на ртутном капельном электроде.

Наиболее вероятное объяснение механизма образования двух волн (рис. 9) в более кислых растворах дано в работе ¹²³. Первоначально электродная реакция протекает с участием шести электронов $\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Se}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$. Возникающие у поверхности ртутной капли ионы селенида деполяризуют ртуть анодно, что приводит к ее окислению и образованию осадка селенида ртути



Анодная волна окисления ртути снижает катодную волну восстановления селенита, а суммарный процесс $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Hg} + 6\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{HgSe} + 3\text{H}_2\text{O}$ отвечает четырехэлектронной реакции. Селенид ртути, как указывают ¹²⁴, образуется в результате взаимодействия элементарного селена, образующегося при восстановлении селенита, по четырехэлектронной реакции:



Согласно данным ¹²⁵, при восстановлении селенит-иона на капельных электродах из амальгамы Bi, Pb, Cd, Zn и Na, возникают две волны. Первая волна появляется при потенциалах от —0,2 до —0,6 в, процесс является четырехэлектронным и протекает со 100%-ным выходом по току. При потенциалах отрицательнее —0,6 в селенит восстанавливается до селенид-иона.

По мнению Брдижки и Визнера¹²⁶, полярографические волны селена обусловлены восстановлением различных форм селенистой кислоты до элементарного селена: SeO_3^{2-} , HSeO_3^- , H_2SeO_3 .

В интервале pH 2,7—1,6 для селена наблюдаются сложные волны, являющиеся результатом протекания нескольких процессов, включающих восстановление Se^{4+} до элементарного состояния, селенида и восстановление различных форм селенистой кислоты.

Рис. 9. Полярографические кривые $1 \cdot 10^{-3}$ M раствора Se^{IV} при различных pH в отсутствие поверхностно-активных веществ (величины pH показаны на кривых)¹²³

Рис. 10. Полярограмма буферных растворов: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HClO}_4 + 1,46 \cdot 10^{-4}$ M Te, pH от 0,97 до 5,1 и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{LiOH} + 1,46 \cdot 10^{-4}$ M Te.

Величины pH показаны на кривых, pH 5,95 — 12,5. Числами у начала полярограмм обозначены потенциалы начала полярограмм¹⁵⁸

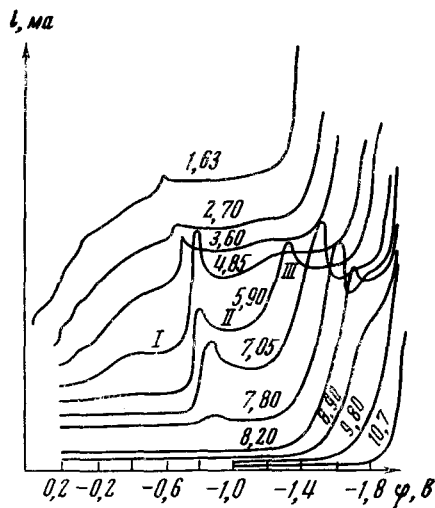


Рис. 9

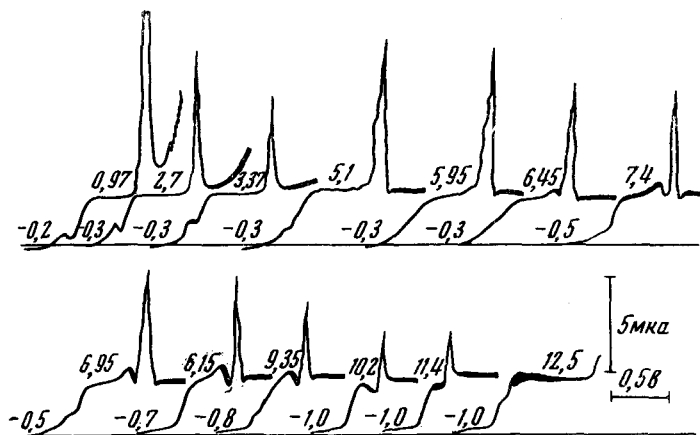


Рис. 10

Некоторые сведения о полярографическом поведении Se^{IV} в кислых растворах можно найти в работах^{127, 128}.

Селенид-ион образует анодную волну, связанную с окислением ртути и образованием селенида ртути¹²⁹. Эту волну можно использовать для определения селенидов в присутствии сульфидов.

Электрохимическое поведение селено-сульфид иона SeS^{2-} на ртутном капельном электроде исследовано в¹³⁰.

В аммиачном буферном растворе при pH 8—9,5 на полярограмме Se^{IV} возникает одна хорошо выраженная волна. Диффузионный ток прямо пропорционален концентрации селенита в растворе. Эта волна часто используется для количественного полярографического определения селена¹³¹⁻¹³⁵.

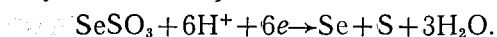
Присутствие в анализируемых растворах ионов тяжелых элементов мешает определению селена, их либо отделяют^{136–139}, либо маскируют добавлением в электролит подходящих комплексообразующих реагентов^{140–142}.

Применение современных полярографических установок значительно расширяет область приложения и повышает чувствительность определения селена. Вектор полярограф со стационарным электродом в виде ртутной капли позволяет определить $2 \cdot 10^{-7}$ и ниже моля селена¹⁴³.

Переменнотоковый полярографический метод был применен для определения селена в полупроводниковых материалах^{144, 145}.

Известен метод осциллополярографического определения селена в селениде германия^{146, 147}.

Пульсполярографическим методом можно проводить определения очень малых количеств селена (до $5 \cdot 10^{-8}$ М)¹³⁷. Элементарный селен, реагируя с концентрированной серной кислотой, образует SeSO_3 . При полярографировании серной кислоты, содержащей селен, получается хорошая волна, обусловленная реакцией:



На основе этой реакции разработано полярографическое определение селена в серной кислоте¹⁴⁸.

В растворе сульфита щелочного металла элементарный селен образует ион селеносульфата SeSO_3^{2-} , который восстанавливается на ртутном капельном электроде и дает хорошо выраженную волну, обусловленную реакцией $\text{SeSO}_3^{2-} + 2e \rightarrow \text{Se}^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ ¹⁴⁹. Полярографический метод был применен для анализа смесей селенотионов¹⁵⁰. Известно¹⁵¹ полярографическое определение селена в виде селеносульфата.

В подкисленных растворах тартрата Na(K) или цитрата лития, pH 1–5 в присутствии 0,01% желатинизатора Se^{IV} образует хорошую волну, $\varphi_{1/2}$ которой смещается от $-0,55$ до $-0,60$ в с изменением pH от 1 до 5^{152, 153}.

В 0,1 М растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, при pH 6,2 для Se^{IV} наблюдаются две волны с потенциалами полуволн $-0,81$ и $-1,38$ в. Автор¹⁵⁴ объясняет их восстановлением Se^{4+} до Se^{2+} и Se^0 . Состояние Se^{2+} , на которое указывали еще Шваер и Сухи¹²², не было подтверждено Лингейном и Нидрачом¹²³.

Успешно развивается полярография органических соединений селена. Подробно исследованы полярографическое поведение системы селеноцистин — селеноцистеин, некоторых пяти- и шестичленных циклических диселенидов, продуктов окисления пятичленных циклических диселенидов и дисульфидов¹⁵⁵. Изучены некоторые эффекты ингибирования пятичленных циклических диселенидов и дисульфидов¹⁵⁶. Полярографическое восстановление дифенилдиселенида и дифенилдисульфида дается в¹⁵⁷.

При добавлении к раствору, содержащему Se^{IV} , 3,3-диаминобензидина или *o*-фенилендиамин, образуется пиазоселенол, дающий хорошо выраженную полярографическую волну¹⁴¹. Фенилпиазоселенол в растворе 0,1 N HClO_4 + 0,1 N NH_4ClO_4 , при pH 2,5 дает две волны ($\varphi_{1/2} = -0,17$; $\varphi_{1/2} = -0,64$ в н.к.э.). Высота первой волны пропорциональна концентрации селена. Метод был применен при определении селена в сере, сульфитах и сульфатах.

Теллур. Теллурид-ион дает анодную волну в кислых и щелочных электролитах. В аммиачном буферном растворе происходит обратимое окисление Te^{2-} до Te^0 ¹²⁹.

В зависимости от природы индифферентного электролита (как и в случае селена) на полярограмме Te^{IV} имеется от 1 до 3 волн (рис. 10). Ме-

ханизм возникновения первой основной волны Te^{IV} аналогичен механизму восстановления Se^{IV} ^{123, 158}.

На полярограмме Te^{IV} возникает острый максимум, отличающийся от обычных полярографических максимумов тем, что он появляется после получения устойчивого диффузионного тока основной волны. С повышением pH высота его уменьшается; при $\text{pH} > 12$ совсем не возникает и легко подавляется поверхностно-активными веществами ¹⁵³. О причинах его возникновения были высказаны различные предположения ^{158, 159, 161, 162}. При потенциале максимума на ртутной капле обнаруживается пленка элементарного теллура.

Полагают ¹⁵⁸, что в этих условиях анодное растворение ртути прекращается и теллурид-ионы (возникающие при восстановлении Te^{IV}) реагируют с ионами теллурита $2\text{Te}^{2-} + \text{Te}^{4+} \rightarrow 3\text{Te}$.

Титрованием подщелоченных 0,1 М растворов LiClO_4 , содержащих Na_2TeO_3 соляной кислотой установлено ¹⁵⁸, что при pH 0,17—2,7 в растворе существуют одновременно различные состояния теллура (H_2TeO_3 , HTeO_3^- , TeO_3^{2-}), полярограмма таких растворов имеет сложную форму с несколькими волнами.

В отличие от Se^{IV} , при восстановлении ионов Te^{IV} из щелочных электролитов, появляется хорошо выраженная полярографическая волна, по которой определяют теллур в растворах, содержащих селен ¹⁶⁰.

Характер и $\Phi_{1/2}$ восстановления шестивалентного теллура зависит от концентрации ионов H^+ ^{163, 164}. В кислых растворах, содержащих Te^{IV} , происходит каталитическое выделение водорода. С понижением кислотности электролита, наряду с выделением водорода, идет частичное восстановление Te^{IV} . В нейтральных и щелочных растворах на полярограмме Te^{IV} возникает одна волна с осложнением в виде максимума. Предельный ток этой волны ограничен скоростью диффузии теллура и пропорционален его концентрации ¹⁶³.

Количественное полярографическое определение теллура в основном производят по волне Te^{IV} на фоне аммониевых солей, при pH 6—9; $\Phi_{1/2}$ изменяется от —0,60 до —0,70 в (н.к.э.). При увеличении pH, $\Phi_{1/2}$ смещается в сторону отрицательных потенциалов, а концентрация аммониевых солей не оказывает заметного влияния ^{136, 165—170}.

Полярографическому определению теллура мешают ионы тяжелых металлов (Pb, Zn, Fe и др.). Их влияние устраняется добавлением в анализируемый раствор комплексона III ¹⁷¹. А в большинстве случаев предпочитают отделение теллура в элементарном состоянии действием восстановителей (солей гидразина ¹⁷², SnCl_2 ¹³³, солянокислого гидроксил-амин ¹⁷³).

На фоне тартрат-аммиачного буферного раствора можно определить теллур до $2 \cdot 10^{-5}$ М в присутствии Pb, Fe, Sb ¹⁷⁴. Для обнаружения и количественного определения микрограммовых количеств теллура в селене используется максимум, возникающий на волне теллура ¹⁶¹.

В присутствии больших количеств меди для определения теллура в качестве фона применяют растворы KCN ¹⁷⁵. Определение теллура в полупроводниковых сплавах и тонких пленках проводится пульсполярографическим методом на фоне 1 N HCl ¹⁷⁶. Полярографическое определение теллура в присутствии сурьмы и галлия приведены в ¹⁷⁷. Для определения теллура и селена был предложен фон 0,1 N $\text{NH}_4\text{CNS} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ ¹⁷⁸. На этом фоне получают хорошо выраженные отдельные волны для селена и теллура.

Следует заметить, что выше приведены лишь наиболее распространенные методы полярографического определения селена и теллура. Полное изложение этого вопроса выходит за рамки данного обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Чижилов, В. П. Счастливый, Селен и селениды, «Наука», М., 1964.
2. Д. М. Чижилов, В. П. Счастливый, Теллур и теллуриды, «Наука», М., 1966.
3. А. А. Кудрявцев, Химия и технология селена и теллура, «Высшая школа», М., 1968.
4. И. И. Назаренко, А. И. Ермаков, Аналитическая химия селена и теллура, «Наука», М., 1971.
5. K. W. Bagnoll, The chemistry of selenium, tellurium and polonium, Amsterdam, Elsevier, 1966.
6. Д. М. Юхтанов, Производство селена и теллура, Металлургиздат, 1955.
7. А. В. Новоселова, А. С. Пашилкин, В. А. Поковкин, ЖВХО им. Менделеева, 1960, 557.
8. Д. И. Рябчиков, И. И. Назаренко, Усп. химии, 33, 68 (1964).
9. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
10. H. F. Schott, E. H. Swift, D. M. Yost, J. Am. Chem. Soc., 50, 721 (1928).
11. Ш. Д. Осман-заде, А. Т. Ваграмян, Электрохимия, 2, 85 (1966).
12. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, «Химия», М., 1969.
13. О. Б. Невский, А. Д. Герасимов, Н. Н. Дьячкова, Электрохимия, 4, 624, (1968).
14. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
15. П. З. Йофа, Ван Ван-Син, М. Ридван, Радиохимия, 8, 14 (1966).
16. D. Reichinstein, Ztschr. Phys. Chem., 97, 257 (1921).
17. I. A. Kasarnowski, Ztschr. anorg. Chem., 128, 33 (1923).
18. В. С. Яковлева, З. А. Андреев, Ученые записки Ленингр. пед. ин-та им. А. И. Герцена, 160, 193 (1959).
19. I. M. Issa, H. Khalifa, S. A. Awad, J. Indian Chem. Soc., 34, 275 (1957).
20. R. Schuhmann, J. Am. Chem. Soc., 47, 356 (1925).
21. J. A. Ricketts, L. W. Tresselt, Там же, 81, 2305 (1959).
22. M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimique, Paris, 1963.
23. H. Gobrecht, R. Kuhnkie, A. Townsend, Ztschr. Elektrochem., 63, 541 (1959).
24. Ш. Д. Осман-заде, А. Т. Ваграмян, Электрохимия, 3, 249 (1967).
25. А. И. Алекперов, Докт. диссерт., Ин-т электрохимии АН СССР, Москва, 1969.
26. A. von Hippel, I. H. Schulman, J. Rittner, Appl. Phys., 17, 215 (1946).
27. R. W. Pittman, J. Chem. Soc., 1953, 855.
28. H. Khalifa, J. M. Issa, J. Indian Chem. Soc., 34, 87 (1957).
29. J. A. Ammar, S. A. Awad, J. Elektrochem. Soc., 103, 182 (1956).
30. J. O'M. Bockris, E. C. Potter, J. Electrochem. Soc., 99, 169 (1952).
31. В. А. Фишман, В. И. Лайнер, И. Г. Ерусалимчик, Электрохимия, 5, 530 (1969).
32. Б. Н. Рыбаков, Г. В. Маслова, Л. А. Синяговская, Там же, 6, 1237 (1970).
33. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 147, 878 (1962).
34. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Н. Рыбаков, К. А. Радюшкина, Электрохимия, 3, 1086 (1967).
35. Н. В. Николаева-Федорович, Е. В. Стенина, К. В. Рыбалка, Там же, 3, 1052 (1967).
36. Г. Б. Абдуллаев, Н. А. Башшалиев, Тр. ин-та физики и математики, АН Азерб. ССР, 8, 13 (1956).
37. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on anorg. and theoret. chem., 10, London, New York, 1947.
38. Z. W. Dennis, J. P. Koller, J. Am. Chem. Soc., 41, 960 (1919).
39. W. Manchot, A. Witzmuller, Ztschr. anorg. Chem., 140, 47 (1924).
40. M. Le-Blanc, Ztschr. Elektrochem., 11, 817 (1905).
41. E. Müller, R. Nowakowsky, Там же, 11, 931 (1905).
42. A. J. Ransons, J. Phys. Chem., 67, 2177 (1963).
43. A. J. Ransons, Там же, 68, 1721 (1964).
44. Ф. Ф. Файзулин, С. В. Кузовенко, Электрохимия, 4, 736 (1968).
45. S. A. Awad, J. Electrochem. Soc., 108, 468 (1961).
46. S. A. Awad, Там же, 109, 865 (1962).
47. В. М. Команденко, А. Л. Ротинян, Электрохимия, 3, 552 (1967).
48. А. И. Алекперов, Ф. С. Новрузова, М. А. Бабаева, Азерб. хим. ж., 1971, № 2, 129.
49. Т. Х. Имамов, О. Аббаров, Узбек. хим. ж., 1965, № 6, 41.
50. В. А. Фишман, В. И. Лайнер, И. Г. Ерусалимчик, Электрохимия, 5, 304 (1969).

51. S. A. Awad, *Electrochem. Acta*, **13**, 925 (1968).
52. S. A. Awad, Там же, **7**, 677 (1962).
53. А. И. Алекперов, М. А. Бабаева, *Азерб. хим. ж.*, **1971**, № 1 133.
54. E. Müller, *Ztschr. Phys. Chem.*, **100**, 346 (1922).
55. A. Jilek, J. Lukas, *Chem. Listy*, **21**, 546 (1927).
56. C. G. Fink, D. K. Alpern, *Trans. Electrochem. Soc.*, **62**, 369 (1932).
57. A. K. Graham, H. Z. Pinkerton, H. J. Boyd, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 651 (1959).
58. A. V. Krusenstiern, M. Meier, *Metall*, **22**, 688 (1966).
59. В. В. Кузнецов, Э. Н. Коньшина, А. С. Карасик, *Ученые записки Пермского ун-та*, 1968, № 194, стр. 27.
60. G. Sella, *Ricerca Sci.*, **10**, 1143 (1939).
61. T. Hirose, *Nippon Kogyo Kaiyo*, **72**, 815 (1956).
62. Ш. Д. Осман-заде, *Азерб. хим. ж.*, **1967**, № 4, 39.
63. A. Von Hippel, M. C. Bloom, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1243 (1950).
64. Е. А. Шугам, *ЖФХ*, **30**, 1732 (1956).
65. A. M. de Becdelièvre, J. Becdelièvre, M. J. Barbier, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 73 (1970).
66. Ш. Д. Осман-заде, А. Т. Ваграмян, *Электрохимия*, **3**, 393 (1967).
67. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, Г. И. Буйнявичене, *Тр. АН Лит. ССР*, **1961**, Б, 87.
68. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, Э. П. Ринкявичене, Там же, **3** (46), 45 (1966).
69. V. Devis, *Ам. пат.* 3585115 (1971); *Р. Ж. Хим.*, **1972**, ИЛ308.
70. M. C. Bloom, *Ам. пат.*, 2414438 (1947); *С. А.*, **1947**, 33831.
71. И. В. Яницкий, А. А. Иокужене, *Тр. АН Лит. ССР*, **3** (50), 57 (1967).
72. А. И. Алекперов, М. А. Бабаева, *ДАН Азерб. ССР*, **24**, 16 (1968).
73. L. Müller, Schlosser, *Neue Hütte*, **1964**, Heft 1, 17.
74. А. И. Алекперов, Ф. С. Новрузова, *Электрохимия*, **5**, 97 (1969).
75. А. И. Алекперов, М. А. Бабаева, Ф. С. Новрузова, С. Д. Дадашева, *ДАН Азерб. ССР*, **26**, 26 (1970).
76. В. М. Команденко, *ЖПХ*, **43**, 2480 (1970).
77. G. Pellini, *Atti Accad. Linc.*, (5), **13**, 275 (1904); А. Фишер, А. Шлейхер, *Электроанализ*, ГОНТИ, Л., 1931.
78. G. Gallo, *Atti Accad. Linc.*, (5), **13**, 713 (1904); А. Фишер, А. Шлейхер, *Электроанализ*, ГОНТИ, Л., 1931.
79. C. Mathers, H. L. Turner, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **50**, 293 (1928).
80. Л. И. Каданер, *Электроосаждение благородных и редких металлов (обзор зарубежной техники)*, ГОСИНТИ, М., 1962.
81. Т. Х. Имамов, О. Абраров, *Узбек. хим. ж.*, **1965**, № 5, 53.
82. Р. К. Кадыров, К. Р. Расулов, *Электрохимия*, **8**, 1843 (1972).
83. В. М. Команденко, *Изв. вузов. Хим. и химич. технол.*, **12**, 790 (1969).
84. Ф. Ф. Файзулин, С. В. Кузовенко, *Сб. исслед. по электрохимии, магнитохимии и электролитическим методам анализа*, Казань, **1960**, вып. 2, стр. 79.
85. A. S. Ghosh-Mazumder, M. J. Haissinsky, *Chem. Phys.*, **53**, 979 (1956).
86. S. A. Awad, *J. Phys. Chem.*, **66**, 890 (1962).
87. М. А. Ключко, З. С. Медведева, *Изв. сектора физ.-хим. анализа*, **27**, 133 (1956).
88. В. Г. Трусова, Д. М. Чижиков, *Тр. ин-та Металлургии им. А. А. Байбакова*, 1962, вып. 2, стр. 49.
89. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, Д. Л. Мицкевичюс, *Тр. АН Лит. ССР*, **3** (62), 117 (1970).
90. М. Н. Полукаров, Л. М. Скрыченков, *Ученые записки Пермск. ун-та*, 1966, № 114, стр. 74.
91. A. J. Ranson, *J. Inorgan. Chem.*, **3**, 940 (1964).
92. J. Amosse, M. J. Barbier, A. M. Becdelièvre, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 376 (1970).
93. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, В. А. Пикаускене, *Тр. АН Лит. ССР*, **4** (51), 11 (1967).
94. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, В. А. Буйнявичене, Там же, **1** (36), 87 (1964).
95. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, Там же, **3** (36), 107 (1970).
96. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, И. А. Ласавичене, Там же, **2** (65), 61 (1971).
97. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, И. А. Ласавичене, С. П. Риселис, *Всес. научная конф. Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии (краткие тезисы докладов)*, Ленинград, 1971.
98. И. В. Яницкий, Э. И. Пацаускас, А. С. Саударчайте, *Тр. АН Лит. ССР*, **4** (59), 75 (1969).

99. P. Fisher, *Ztschr. Elektrochem.*, **31**, 286 (1925).
100. Е. А. Лавут, О. И. Воробьева, *Ж. неорг. химии*, **5**, 1813 (1960).
101. K. Nishimura, Mitsui Kozan Kabushiki Kaisha (Mitsui Mining Co) Японск. пат. 38085 (25/II—1921); С. А., **16**, 1188 (1922).
102. А. И. Гаев, И. Ф. Гуликов, В. М. Щур, *Цветные металлы*, **1940**, № 5—6, 114.
103. J. Tarasake, *Journal of the Mining Institute of Japan*, **72**, 1379 (1956); *Schofield the Mining Magazine*, **100**, 141 (1959).
104. У. В. Кеппел, А. К. Шилингер, *Сб. докладов. Извлечение и очистка редких металлов*, Атомиздат, М., 1960.
105. В. С. Ловчиков, Б. М. Лившиц, *Изв. вузов, Цветная металлургия*, **6**, 93 (1959).
106. А. М. Овонишников, О. А. Хан, П. И. Айдарова, Л. К. Салтовская, *Металлург. хим. промышл. Казахстана*, **1**, 49 (1960).
107. О. А. Хан, Л. К. Салтовская, *ЖПХ*, **33**, 2143 (1960).
108. Г. А. Симонов, Л. К. Смирнова, А. Л. Ротинян, *Там же*, **36**, 1291 (1963).
109. В. М. Команденко, А. Л. Ротинян, *Там же*, **39**, 123 (1966).
110. Ю. А. Зайцев, Т. Н. Грейвер, *Там же*, **40**, 1986 (1967).
111. А. И. Алекперов, А. А. Мирзоева, *Там же*, **38**, 555 (1965).
112. P. P. Napolitano, C. L. Mantell, *Trans. Metallurg. Soc., AIME*, **230**, 133 (1964).
113. А. А. Соловущкова, Л. А. Сошникова, З. М. Матвеева, *Чистые металлы и полупроводники. Тр. 1-ой Межвузовской конф.*, Металлургиздат, М., 1959, стр. 239.
114. А. И. Алекперов, *Ученые записки Азерб. Гос. ун-та, сер. хим. наук*, **1968**, № 2.
115. А. И. Алекперов, М. А. Бабаева, *Сб. Передовые методы хим. техн. и контроля производства*. Ростов, изд. Рост. гос. ун-та, 1964, стр. 76.
116. А. И. Алекперов, *Электрохимия*, **4**, 847 (1968).
117. А. И. Алекперов, Ф. С. Новрузова, *Азерб. хим. ж.*, **1969**, № 1, 114.
118. А. И. Алекперов, Г. Х. Эфендиев, П. Г. Рустамов, *ДАН Азерб. ССР*, **33**, 25 (1967).
119. П. Г. Рустамов, А. И. Алекперов, Э. А. Гейдарова, *Азерб. хим. ж.*, **1962**, № 4, 57.
120. Окада Хироси, Син Дэнгэн Кочё Кабусики Кайся, Японск. пат. 4307 (28.06.1957); *РЖХим.*, **1960**, 53344.
121. F. J. Bodewing, J. A. Plambeck, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 618 (1970).
122. L. Schwaer, K. Suchy, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **7**, 25 (1935).
123. J. J. Lingane, L. W. Niedrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 196 (1949).
124. Е. Ф. Сперанская, *Ж. аналит. химии*, **17**, 347 (1962); **18**, 9 (1963).
125. Е. Ф. Сперанская, *Электрохимия*, **3**, 1450 (1967).
126. R. Brdička, K. Wiesner, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 138 (1947).
127. K. Jonas, *Acta Chim. Acad. Scint. Hung.*, **25**, 379 (1960).
128. G. D. Christian, E. C. Knoblock, *Analyt. Chem.*, **35**, 1125 (1963).
129. J. J. Lingane, L. W. Niedrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4115 (1948).
130. В. Ф. Торнова, Л. Н. Медведева, Ю. Н. Поляков, *Тез. докл. на Всес. Симпозиуме по аналит. химии селена, теллура и рения*. Изд. МИТК, Ереван, 1968.
131. В. Г. Сочеванов, Н. В. Шамаков, *Бюлл. ВИМС*, **8**, 184 (1958).
132. А. Я. Машуков, Т. Г. Маслакова, *Сб. научных трудов ВНИИ горно-металлургического ин-та цветных металлов*, **5**, 98 (1959).
133. Г. М. Житенева, Ю. В. Румянцев, *Тр. Восточно-Сибирского филиала АН СССР*, **41**, 155 (1962).
134. Т. В. Арефьева, Л. Н. Васильева, *Тр. Гинцветмет*, **19**, 669 (1962).
135. Ф. А. Ферьянчиц, *Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР*, **16**, 106 (1968).
136. А. И. Зелянская, И. Е. Быков, Л. С. Горшкова, *Тр. ин-та металлургии УФ АН СССР*, **1**, 151, 155, 161 (1957); **5**, 137 (1960).
137. Б. Я. Каплан, И. А. Сороковская, *Зав. лаб.*, **30**, 783 (1964).
138. R. Ripan, G. Pop, *Rev. Chim. (RPR)*, **14**, 413 (1963).
139. M. Kotowaska, I. Szczepkowska-Mamezagezyk, *Techn. Poszur*, **6**, 59 (1967).
140. Т. В. Арефьева, А. А. Позднякова, *Тр. Гинцветмет*, **8**, 137 (1957).
141. Claud Le Peintre, С. г., 252, 1968 (1961); 253, 1696 (1961).
142. Р. Г. Пац, Т. В. Семочкина, *Тр. Гинцветмет*, **28**, 12 (1968).
143. Р. Г. Пац, Т. В. Семочкина, *Зав. лаб.*, **33**, 1491 (1967).
144. В. И. Лысенко, Е. В. Лисицина, *Сб. научных трудов ВНИИ Горметаллургии ин-та цветных металлов*, **13**, 42 (1968).
145. Ю. С. Ляликов, Л. С. Копанская, З. П. Кулиева, *Зав. лаб.*, **33**, 1493 (1967).
146. И. А. Церковницкая, В. Н. Епимахов, *Там же*, **31**, 1178 (1965).

147. И. А. Церковницкая, В. Н. Епимахов, Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **16**, 145 (1968).
148. Э. И. Пацаускас, И. В. Яницкий, Э. П. Ранкявичене, Тр. АН Лит. ССР, **3** (46), 55 (1966); **1** (36), 97 (1964).
149. В. Ф. Торопова, Ж. аналит. химии, **11**, 599 (1956).
150. В. И. Зелионкайте, И. В. Яницкий, Тр. АН Лит. ССР, **4** (20), 71 (1959).
151. В. В. Малахов, Зав. лаб., **28**, 408 (1962).
152. R. Bock, H. Kan, Ztschr. Anal. Chem., **188**, 28 (1962).
153. Morimoto Suzuki, J. Electrochem. Japan, **23**, 544 (1955); РЖхим, **1956**, 19, 61864.
154. G. S. Deshmukh, O. P. Asthana, Naturwiss., **48**, 477 (1961).
155. B. Nygard, Arkiv Kemi, **27**, 341, 405, 425 (1967).
156. B. Nygard, J. Olofsson, G. Bergson, Arkiv Kemi, **28**, 41 (1968).
157. B. Nygard, Acta Chem. Scand., **20**, 1710 (1966).
158. С. И. Жданов, Р. Г. Пац, Электрохимия, **1**, 947 (1965).
159. H. Schmidt, M. Stackelberg, J. Polarogr. Soc., **3**, 49 (1962).
160. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959.
161. И. А. Алекперов, Азерб. хим. ж., **1961**, № 4, 133.
162. W. Hans, M. Stackelberg, Ztschr. Elektrochem., **54**, 62, 65 (1950).
163. С. И. Жданов, Р. Г. Пац, Электрохимия, **1**, 1092 (1965).
164. R. M. Issa, B. A. Nabey, Ztschr. Anal. Chem., **231**, 339 (1967).
165. А. И. Алекперов, Ф. С. Новрузова, Сб. Методы анализа веществ высокой чистоты, «Наука», М., 1965.
166. G. S. Deshmukh, V. S. Sampaga Rao, Ztschr. Anal. Chem., **240**, 322 (1968).
167. У Го-Хуэй, Хуа Сюэ-цинцзе, РЖХим., **1958**, 39389.
168. Р. Г. Пац, Л. Н. Васильева, Т. В. Семочкина, Ж. аналит. химии, **23**, 241 (1968).
169. Л. В. Золотарева, П. Н. Коваленко, Там же, **19**, 731 (1964).
170. Т. В. Арефьева, З. Л. Юстус, Тр. Гинцветмет, **19**, 730 (1964).
171. А. И. Зелянская, И. Б. Быков, Л. С. Горшкова, Н. И. Петунина, Методы полярографического анализа минерального сырья, Госгеолтехиздат, М., 1960.
172. K. J. Cathro, Austral. J. Appl. Sci., **9**, 255 (1958).
173. Б. Я. Каплан, И. А. Сороковская, О. А. Ширяева, Зав. лаб., **30**, 659 (1964).
174. И. Е. Быков, А. И. Зелянская, Л. С. Горшкова, Тр. Ин-та металлургии Уф АН СССР, **2**, 275 (1958).
175. И. Е. Быков, Л. С. Горшкова, Зав. лаб., **25**, 674 (1954).
176. Ю. С. Ляликов, Л. С. Копанская, Укр. хим. ж., **30**, 91 (1964).
177. Л. И. Веселаго, Н. С. Герцева, Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, **16**, 150 (1968).
178. П. Н. Коваленко, Л. В. Золотарева, Материалы 2-го совещ. по полярографии, Изд. Казанского ун-та, 1962.

Ин-т неорганической и физической химии
Азерб. ССР, Баку