

ЛИТЕРАТУРА

1. Hezel A., Ross S.D. X-Ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates. — J. Inorgl Nucl. Chem. 1967, v. 29, p. 2085.
2. Петушкова С.М. Взаимодействие хлоридов и нитратов празеодима, самария и иттербия с Na_3PO_4 . — ЖНХ, 1969, вып. 14, № 5, с. 1155.
3. Мустаев А.К. Инфракрасные спектры поглощения нормальных ортофосфатов редкоземельных элементов: Тр. Киргизск. ун-та. Сер. хим. наук, 1972, вып. 2, с. 93.

УДК 541.138.3

А.Н. Третьяк, Г.А. Гришаева, Н.П. Матвейко, Г.И. Новиков

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ВОЗДУХА НА ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ АГ-3 С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

В области электрохимических источников тока важной задачей является разработка воздушных электродов, не содержащих драгоценных металлов. Особенно актуальна она для работы источников тока с кислым электролитом. В последнее время для активации реакции катодного восстановления воздуха (кислорода) предлагается использовать полупроводниковые комплексы металлов, содержащие в качестве лиганда производные порфина [1].

Настоящая работа посвящена изучению электрохимической активности угольных электродов, промотированных безметалльным фталоцианином ($\text{H}_2\text{Фц}$); комплексами фталоцианина с медью (CuФц), марганцем (MnФц), кобальтом (CoФц), железом (FeФц); полимерными фталоцианинами кобальта (CoФц)₁, железа (FeФц)₁ и тетрабензопорфином кобальта (CoТБП) в 4,5 н растворе H_2SO_4 при температуре 20°C при продувании через электрод воздуха.

$\text{H}_2\text{Фц}$ и его комплексы CuФц , MnФц , CoФц , FeФц были получены методом сплавления фталевого ангидрида, мочевины, молибдата аммония и безводных хлоридов металлов [5]. CoТБП синтезировали с помощью 3-карбоксиметилфтальмидина и ацетата кобальта по методу Линстеда [2].

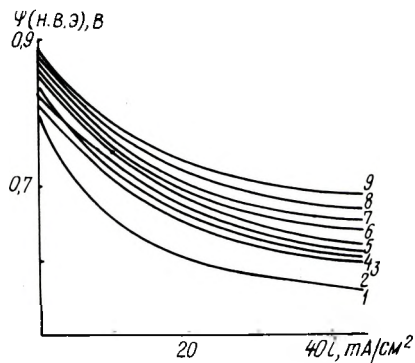
После очистки катализаторы использовали для изготовления электродов. Электрод состоял из активированного водородом угля АГ-3, органического катализатора (10 вес. %) и фторопласта Ф-4Д (15 вес.%) [3].

Поляризационные кривые полученных электродов снимались на потенциостате П-5827М при температуре 20°C в 4,5 н растворе дважды перегнанной H_2SO_4 . Во время снятия характеристик через электроды продувался воздух.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1. Анализ результатов исследований показывает, что электрохимическая активность АГ-3 (кривая

* Авторы выражают благодарность С.Н. Побединскому за предоставление полимерных фталоцианинов.

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления воздуха на электроде из АГ-3 с органическими катализаторами в 4,5 н серной кислоте при температуре 20°C: 1 – АГ-3; 2 – $\text{H}_2\text{Фц}$; 3 – CuФц ; 4 – MnФц ; 5 – CoФц ; 6 – FeФц ; 7 – $(\text{CoФц})_i$; 8 – $(\text{FeФц})_i$; 9 – CoТБП .



1) возрастает при введении в электрод органического катализатора (кривые 2-9). Следует отметить, что органические катализаторы обнаруживают разную активность в реакции электровосстановления кислорода воздуха. Наименьшей активностью обладают электроды с $\text{H}_2\text{Фц}$ (кривая 2), наибольшей – электроды с CoТБП (кривая 9).

Активность комплексов фталоцианина с металлами изменяется в следующем порядке: $\text{FeФц} > \text{CoФц} > \text{MnФц} > \text{CuФц} > \text{H}_2\text{Фц}$.

Ряд активности фталоцианинов в зависимости от природы центрального иона обсуждался в литературе [4] и нашел качественное объяснение в рамках теории молекулярных орбиталей. При адсорбции кислорода на металлофталоцианине происходит частичный перенос электрона от центрального иона металла на π -разрыхляющие орбитали кислорода, что приводит к уменьшению кратности связи 0-0 (т.е. ее ослаблению) в молекуле и способствует реакции восстановления кислорода. Известно [4], что увеличение числа обобществленных электронов в молекуле за счет полимеризации улучшает активность электродов. В нашем случае электроды с $(\text{FeФц})_i$ (кривая 8) и $(\text{CoФц})_i$ (кривая 7) значительно активнее электродов с мономерами FeФц и CoФц (кривые соответственно 6 и 5).

Определенный интерес представляет анализ влияния лиганда комплекса на активность электрода. Полученный ряд активности для комплексов кобальта выглядит следующим образом: $\text{CoТБП} > (\text{CoФц})_i > \text{CoФц}$. Это означает, что для получения высокоактивного катализатора необходимо стремиться к структуре комплекса с возможно большей степенью обобществления электронов.

Следует отметить, что электрохимическая активность изученных электродов с органическими катализаторами ниже приводимой в литературе [4,6]. Для получения более высоких характеристик требуется провести исследование по оптимизации состава электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р., Шумилова Н.А. Новые неметаллические катализаторы для химических источников тока. – Докл. на всесмирн. электро-

техническ. конгрессе. 21–25 июня 1977. М., 1977. 2. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. — Минск, 1968, с. 94. 3. Электрокатализ процесса восстановления кислорода на хелатах металлов в кислом электролите/ В.С. Багоцкий, М.Р. Тарасевич К.А. Радюшкина и др. — Докл. АН СССР. М., 1977, т. 233, № 5, с. 889–891. 4. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Электрокатализ реакции катодного восстановления кислорода. — Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1976, т. 19, вып. 11, с. 1639. 5. Moser F.A., Thomas A.L. Phthalocyanine compounds. Reinhold Publ. Corp. — New-York, 1963, 366 p. 6. Musilova M., Mrha J., Jindra J. Carbon Electrodes with phthalocyanine catalyst in acid Medium. — J. Applied Electrochem., 1973, 3, p. 213–218.

УДК 546.23: [661.1+546.3–19] : [543.43+543.21]

Л.А. Алиновская, Л.В. Ковалева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В СТЕКЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВАХ

Селен относится к элементам, которые легко восстанавливаются до элементного состояния, и это свойство используется для его определения как весовым, так и фотометрическим методами. Эти методы определения селена хорошо зарекомендовали себя на практике и до настоящего времени являются наиболее распространенными; они просты и не требуют дорогостоящих приборов и реактивов. Методы выделения селена в основном отличаются друг от друга рекомендуемыми восстановителями, а при фотометрическом его определении — еще и стабилизирующими добавками. В качестве восстановителей селена чаще всего используют хлорид олова [1] и аскорбиновую кислоту [2].

Для улучшения воспроизводимости результатов при фотометрическом определении селена применяют стабилизирующие добавки (желатин, поливиниловый спирт, гуммиарабик), которые препятствуют коагуляции восстановленного селена. Чувствительность повышают введением стабилизирующих добавок в виде ионов меди, висмута, сурьмы.

В настоящей работе исследована возможность определения селена в стеклах и полупроводниковых сплавах по реакции восстановления его до элементного состояния. Анализу подвергались стекла, в которых селен вводился в качестве окрашивающего компонента (его содержание составляло 0,1–0,3%), и сплавы селенидов цинка и кадмия, где селена было около 40%. Учитывая сказанное, для определения селена в стеклах был выбран фотометрический метод, в сплавах — весовой.

Определение селена в стеклах. Навеску стекла 0,3000–0,5000 г помещают в платиновую чашку, добавляют 10 мл смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:1) и разлагают стекло при нагревании на плитке. Затем добавляют HClO_4 конц и упаривают раствор до сиропообразного состояния. Остаток растворяют в воде при