

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДОВ

Л. ХАКЛ

Институт общей и физической химии университета им. Йожефа Аттилы, г. Сегед

Ф. СЕБЕНИ

Педагогический институт, г. Суботица, Югославия

И. ГОРВАТ

Институт общей и физической химии университета им. Йожефа Аттилы, г. Сегед

(Поступило в редакцию 20-ого декабря 1971 г.)

На основании термодинамических данных составлены равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН для тройной системы $Hg/S/H_2O$. Предполагаемые электродные реакции были экспериментально проверены методом прерывистой гальваностатической поляризации. Из полученных экспериментальных данных сделаны соответствующие выводы относительно образования и превращений различных сульфидов.

Введение

Известно, что на основании равновесных диаграмм потенциал-рН для данной системы металл/электролит можно сделать ряд важных заключений, как относительно теоретически возможных электрохимических процессов, так и для ряда практических, например, коррозионных проблем. Для двойных систем Me/H_2O такие теоретические диаграммы были составлены К. Нагел и Е. Ланге [1—3], а также М. Пурбе и другими [4—7]. Такие диаграммы для тройных систем $Me/S/H_2O$ рассчитали И. Горват и М. Новак [8, 9] и И. Бие и И. П. Бренэ [10].

Из числа факторов, ограничивающих применимость равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН, наиболее важным является недостаточная достоверность термодинамических данных, применяемых для расчёта равновесных потенциалов предполагаемых электродных реакций. Имеющиеся в литературе данные в значительной мере различаются [11], поэтому для одной и той же системы, в зависимости от принятых исходных термодинамических данных, можно получить различающиеся даже по своему характеру диаграммы [25].

Вторым весьма важным фактором, ограничивающим применимость диаграмм является то обстоятельство, что прохождение ожидаемых на основании термодинамических данных электродных реакций может тормозиться в ряде случаев кинетическими, физическими и другими факторами. Кроме того, в тройных системах $Me/S/H_2O$ в результате относительно большого числа потенциалопределяющих ионов, при прочих равных условиях, термодинамическая ве-

роятность образования различных сульфидов, окислов и гидроксидов приблизительно равна.

Из этого следует обязательность экспериментальной проверки прохождения электродных реакций предполагаемых при составлении теоретических равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН.

Исходя из подобных соображений Р. Озе с сотрудниками [12—14] разработали метод экспериментальной проверки равновесных потенциалов для рассматриваемых им двойных систем. Ранее нами была проверена применимость этой, так называемой прерывистой потенциостатической поляризационной методики для тройных систем Me/S/H₂O [15]. В ряде работ нами ранее были рассмотрены теоретические и практические вопросы электродных реакций в тройных системах Me/S/H₂O [16].

При исследованиях методом прерывистой гальваностатической поляризации оказалось, что в некоторых случаях, повидимому, осуществление отдельных реакций зависело от поликристаллического состояния твердого металла. Поэтому, где это только было возможно, мы исследовали соответствующие амальгамы металлов.

В первую очередь было проведено экспериментальное и теоретическое изучение „чистой“ двойной системы Hg/H₂O и тройной системы Hg/S/H₂O. В данной работе представлены результаты этих экспериментов и их обсуждение.

*Равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН
для двойной Hg/H₂O и тройной Hg/S/H₂O систем*

Диаграммы составленные Н. Зубовым и М. Пурбе подробно осисаны в атласе Пурбе [17]. Основные электродные реакции, которые при этом приняты во внимание следующие:

| | |
|---|---|
| A. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ | $E = -0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2}$ |
| B. $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ | $E = 1.129 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0149 \log p_{\text{O}_2}$ |
| 1. $2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$ | $E = 0.788 + 0.0295 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$ |
| 2. $\text{Hg}_2^{2+} = 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$ | $E = 0.920 + 0.0295 \log [\text{Hg}^{2+}]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}]$ |
| 3. $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HgO} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = 1.064 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$ |
| 4. $\text{Hg}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = 1.279 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{Hg}(\text{OH})_2]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}]$ |
| 5. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = 0.926 - 0.0591 \text{ pH}$ |
| 6. $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = 1.034 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{Hg}(\text{OH})_2]$ |
| 7. $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HHgO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = 1.474 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{HHgO}_2^-]$ |

Соответствующая диаграмма представлена на рис. 1.

Равновесная диаграмма зависимости потенциал-рН для тройной системы Hg/S/H₂O впервые была составлена Ф. Себени [18]. Им были приняты во внимание следующие основные электродные процессы:

| | |
|--|---|
| 8. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = -0.090 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$ |
| 9. $\text{Hg} + \text{HS}^- = \text{HgS} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ | $E = -0.305 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{HS}^-]$ |
| 10. $\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{HgS} + 2\text{e}^-$ | $E = -0.720 - 0.0295 \log [\text{S}^{2-}]$ |
| 11. $2\text{Hg} + \text{H}_2\text{S} = \text{Hg}_2\text{S} + 2\text{H}^+$ | $E = 0.107 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$ |
| 12. $2\text{Hg} + \text{HS}^- = \text{Hg}_2\text{S} + \text{H}^+$ | $E = -0.090 - 0.0295 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{HS}^-]$ |
| 13. $2\text{Hg} + \text{S}^{2-} = \text{Hg}_2\text{S} + 2\text{e}^-$ | $E = -0.510 - 0.0295 \log [\text{S}^{2-}]$ |
| 14. $\text{Hg}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HgS} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ | $E = -0.320 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$ |
| 15. $\text{Hg}_2\text{S} + \text{HS}^- = 2\text{HgS} + 2\text{e}^- + \text{H}^+$ | $E = -0.500 - 0.0591 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{HS}^-]$ |

- 16. $\text{Hg}_2\text{S} + \text{S}^{2-} = 2 \text{HgS} + 2 e^-$ $E = -0.920 - 0.0295 \log [\text{S}^{2-}]$
- 17. $\text{HgS} = \text{Hg}^{2+} + \text{S} + 2 e^-$ $E = 1.090 + 0.0295 \log [\text{Hg}^{2+}]$
- 18. $\text{HgS} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{S} + 2 e^-$ $E = 1.160 - 0.0591 \text{pH}$

Представленные величины равновесных потенциалов, рассчитанные на основании данных Латимера [19], относятся к черной модификации HgS. В уравнениях реакций, относящихся к красной модификации HgS, соответствующие изменения учитываются в значениях E_0 . Равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН для упомянутых модификаций HgS представлены на рис. 2^а и 2^б.

Пурбе [17], рассматривая равновесные диаграммы зависимости потенциал-рН для двойной системы Hg/H₂O, в соответствии с экспериментальными данными, пришел к выводу, что Hg в растворах электролитов, не обладающих окисляющим действием, практически во всех областях рН не растворяется и, следовательно, ведет себя как благородный металл. В растворах электролитов, обладающих окисляющим действием, при рН < 4 образуются Hg₂²⁺ ионы. При более высоких рН окисление сопровождается образованием HgO. Тот факт, что ион Hg₂²⁺ является наиболее устойчивым легко объяснить пользуясь правилом Лутера [20]. Стандартные потенциалы соответствующих степеней окисления могут быть поставлены в ряд:

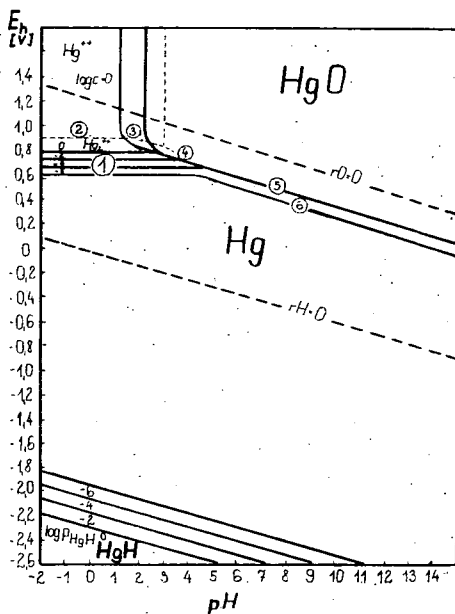


Рис. 1. Равновесная диаграмма зависимости потенциал-рН для двойной системы Hg/H₂O [17]

$$E_{\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}} = +0.78 \text{ V} < E_{\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+}} = +0.85 \text{ V} < E_{\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+}} = +0.92 \text{ V}$$

С учетом представленного ряда, в уравнении $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ равновесие сильно сминуто вправо ($\log K \approx 2.1$). Непосредственное образование ионов Hg²⁺ из Hg следует ожидать только при условии достаточно большой анодной поляризации.

Рассмотрение равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН показывает, что сульфиды металлической ртути самопроизвольно образуются во всех областях рН. Произведение растворимости HgS [21] весьма мало ($K_p = 4 \cdot 10^{-53}$), поэтому во всех областях рН поверхность Hg покрыт слоем HgS. Стандартные потенциалы переходов сульфидов различных степеней окисления:

$$E_{\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2\text{S}} = +0.107 \text{ V} > E_{\text{Hg} \rightarrow \text{HgS}} = -0.09 \text{ V} > E_{\text{HgS} \rightarrow \text{Hg}_2\text{S}} = -0.320 \text{ V}$$

Следовательно, согласно правилу Лутера в реакции $\text{Hg}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HgS}$ ($\log K = 6.6$) равновесие сильно сминуто вправо. Восстановление и окисление

Hg_2S роисходит непосредственно на поверхности металлической ртути и, таким образом, электрод второго рода $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{S}/x^-$ (где x^- может быть: H_2S , HS^- или S^{2-}) можно получить экспериментально только в процессе поляризации как переходное состояние системы.

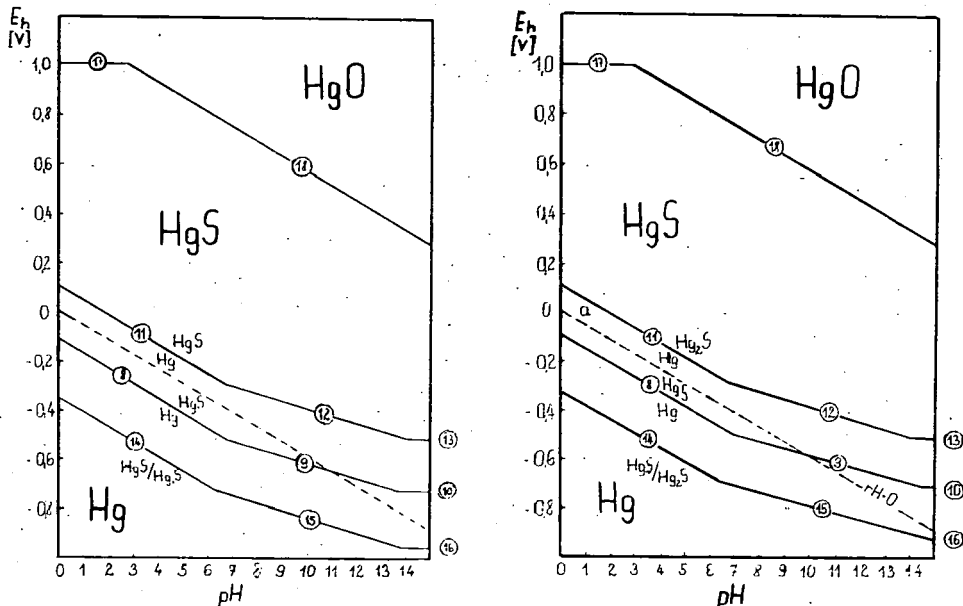


Рис. 2. Равновесная диаграмма зависимости потенциал-pH для тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$: а) HgS — черная модификация; б) HgS — красная модификация

Из рассмотренных диаграмм также следует, что в сильно окисляющих средах или при анодной поляризации можно ожидать превращение сульфидов в окислы. Эта реакция ограничивает верхний предел стабильности сульфидов. На основании сравнения двойных и тройных систем следует ожидать, что при анодной поляризации из металлической Hg может непосредственно образоваться HgO .

В кислой области pH можно также ожидать, что при анодной поляризации происходят реакции восстановления продуктов окисления H_2S с появлением элементарной серы. Таким образом, большое число возможных реакций обуславливает необходимость экспериментальной проверки теоретических диаграмм для тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$.

Краткое описание методики эксперимента

Подробное описание методики была нами опубликовано ранее [15]. Исследуемый электрод представлял собой металлическую ртуть помещенную в у-образную стеклянную трубку. Ртуть в том конце у-образной трубки, который входил в ячейку образовывал выпуклый мениск. Эта поверхность соприкаса-

лась с исследуемым электролитом. Противоположным электродом служил платиновый электрод. Растворы различных веществ (марки ч. д. а.) проготавливались в четырехкратно перегнанной дистиллированной воде. Готовые растворы освобождались от кислорода барботированием очищенного азота. Основная измерительная аппаратура состояла из гальваностата, периодического прерывателя тока и прибора для регистрации напряжения. Испытуемый электрод поляризовался циклическими импульсами. Периодичность поляризации и стационарного состояния составляла 1 ± 0.2 сек.

Экспериментальные данные. Идентификация уровней стационарных потенциалов, образующихся на диаграммах зависимости потенциал-время

1. Двойная система Hg/H₂O. Диаграммы зависимости потенциал-время, полученные методом прерывистой гальваностатической поляризации, представлены на рис. 3.

Из диаграмм зависимости потенциал-время видно, что при выключении тока на более длительное время перед поляризацией или после катодной поляризации образуется определенный достаточно неустойчивый уровень стационарного потенциала (уровень *a*). Потенциал этого уровня, повидимому, в соответствии с переходом $Hg \rightarrow Hg_2^{2+}$ определяется активностью Hg_2^{2+} на поверхности, которая зависит от растворения Hg при данном pH.

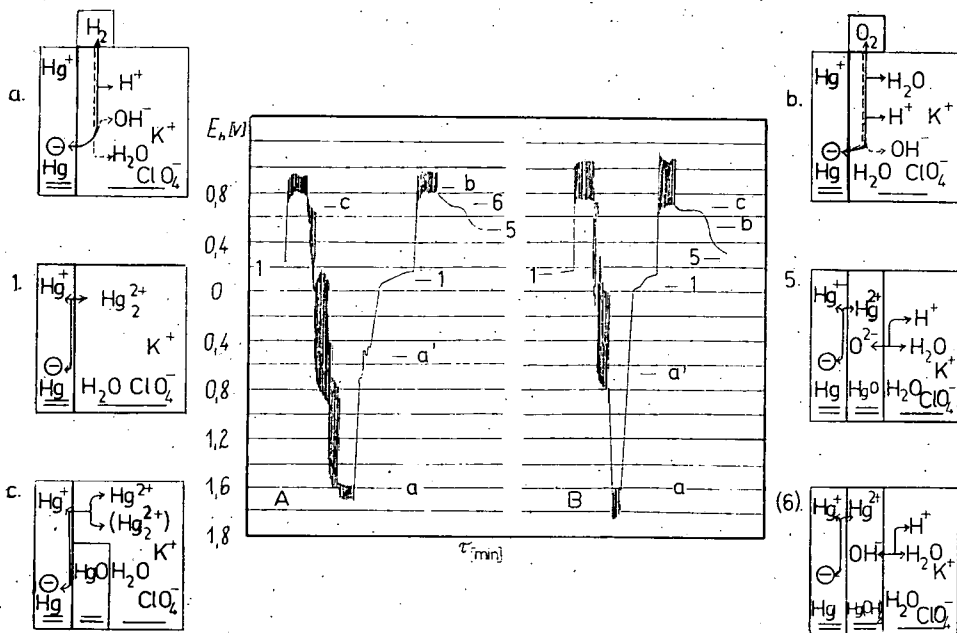


Рис. 3. Фазовые схемы электродных реакций и диаграмма зависимости потенциал-время для двойной системы Hg/H₂O. Электролит — 3% NaClO₄, поляризационный ток — 3 мА/см². А: pH=6.8; В: pH=11.8

При анодной поляризации потенциал сразу же достигает уровня, соответствующего области выделения кислорода (уровень ϵ). Для этого уровня в качестве величины стационарного потенциала можно принять уровень ϵ , который не зависит от pH. Вероятно, потенциал границы раздела металл/электролит определяется ионами Hg^{2+} или соотношением $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, которые находятся на поверхности Hg, частично покрытой HgO .

Причина частичного покрытия поверхности заключается в том, что поверхностное натяжение металлической ртути (и, следовательно, поверхность изучаемого электрода) зависит от величины потенциала и, вследствие этого, слой HgO , образующийся при анодной поляризации в отсутствие тока растворяется и металл приходит в непосредственное соприкосновение с электролитом.

На образующемся, вследствие анодной поляризации, уровне положительного потенциала изменение электро-химического потенциала образования ионов Hg^{2+} является величиной отрицательной и, поэтому, может происходить и при отсутствии тока. Однако, при этом потенциале в отсутствие тока происходит также образование HgO и, таким образом, постепенно вся поверхность покрывается слоем HgO . Следовательно стационарный потенциал за относительно короткое время снижается до величины стационарного потенциала электрода второго рода $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}$ (уровень 5).

При катодной поляризации, образовавшийся на поверхности ртути анодный HgO восстанавливается и после этого потенциал приобретает значения более

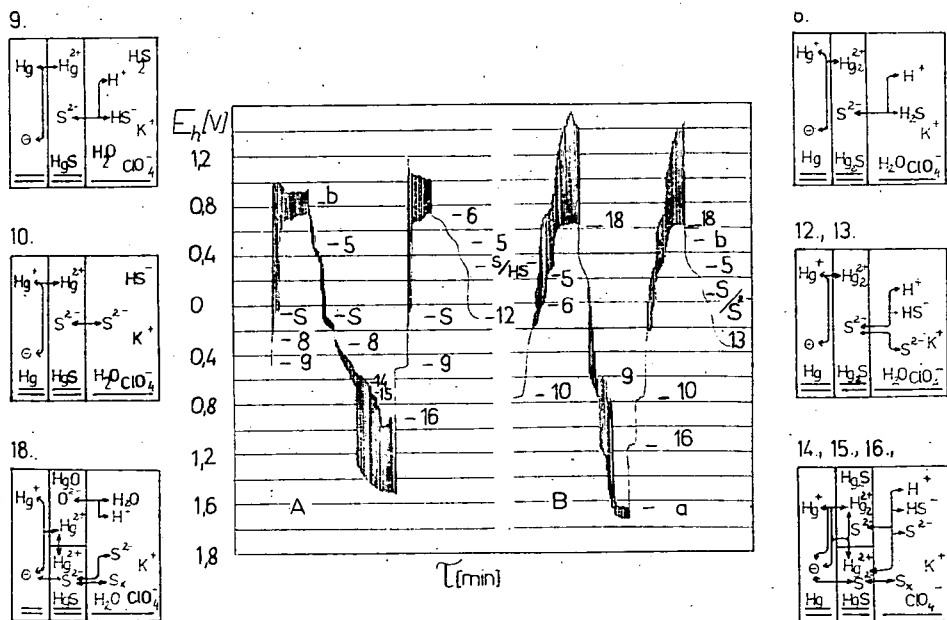


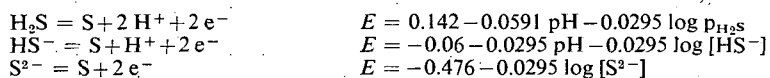
Рис. 4. Фазовые схемы электродных реакций и диаграммы зависимости потенциал-время для тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$. Электролит — 3% NaClO_4 ; A: pH = 4.8 насыщ. H_2S ; B: pH = 11.3, 0.1 M Na_2S .

отрицательные чем -1.5 вольт. В это время на поверхности Hg начинается непрерывное выделение водорода, что соответствует описанному в литературе [21] перенапряжению выделения водорода на ртути.

2. *Тройная система Hg/S/H₂O.* Диаграммы зависимости потенциал-время, полученные в присутствии H₂S и Me₂S представлены на рис. 4.

Из рисунка следует, что перед поляризацией или после катодной поляризации в отсутствие внешнего тока стационарный потенциал устанавливается на уровне равновесных потенциалов реакций № 9 и 10. Это свидетельствует о том, что на поверхности ртути при отсутствии тока образуется HgS и в зависимости от pH образуются электроды второго рода Hg/HgS/HS⁻ (A) или Hg/HgS/S²⁻ (B).

При анодной поляризации на поверхности HgS образуется Hg₂S. Это можно себе представить, если S²⁻ частично переходит в S_x. Для двойной системы H₂S/H₂O в диаграмме Пурбе (в кислой области при этих же величинах потенциала: pH = 4.8, E = от 350 до 0.) предполагают образование элементарной серы, согласно уравнениям реакций:



При потенциалах с более высокими положительными значениями, элементарная сера может перейти в SO₄²⁻ ион:



Наряду с описанным выше механизмом образования H₂S, по всей вероятности, параллельно происходит образование элементарной серы или сульфатных ионов в окислительно-восстановительных реакциях. Поэтому поверхность внешнего слоя приобретает желтый цвет, что обнаруживается и невооруженным глазом.

При дальнейшей поляризации стационарная величина потенциала стабилизуется в области величины равновесного потенциала реакции № 18. Вероятно, что при этом происходит превращение Hg_xS_y → HgO. Это следует также из того обстоятельства, что в последующем за анодной поляризацией достаточно длительном обесточенном периоде или при катодной поляризации, потенциал временно становится стационарным в области величины равновесного потенциала перехода Hg → HgO. Непосредственное осуществление перехода Hg → HgO наиболее вероятно в области щелочной pH (реакция № 5). На поверхности электрода выдержанного достаточно длительное время в обесточенном состоянии после анодной поляризации устанавливается стационарный потенциал соответствующий равновесию Hg/Hg₂S. В области более высоких положительных величин для образующихся задержек падения потенциала нами обозначены номера соответствующих предполагаемых реакций. При катодной поляризации, нам представляется, устанавливаются стационарные уровни потенциала, соответствующие области равновесных потенциалов переходов Hg → HgS и HgS → HgS/Hg₂S, что должно свидетельствовать об осуществлении этих реакций. В щелочной области осуществление реакций № 15 и 16 представляется наиболее вероятным. После катодной поляризации, при достаточно длительном обесточенном состоянии устанавливается уровень потенциала соответствующий переходу Hg → HgS, это находится в хорошем соот-

ветствии с правилом Лутера и полученными нами экспериментальными данными.

В данной работе мы обобщили результаты, которые следовали из сопоставления величин уровней стационарных потенциалов полученных методом прерывистой гальваностатической поляризации и равновесных диаграм зависимости потенциал-рН для исследуемой системы. В настоящее время продолжается детальное изучение описанных систем, результаты которого будут сообщены в дальнейшем.

Литература

- [1] *Lange, E., K. Nagel*: Z. Electrochem. **44**, 792, 856 (1938).
- [2] *Nagel, K.*: Z. Electrochem. **55**, 144 (1951).
- [3] *Nagel, K.*: Passivierende Filme und Deckschichten. (Springer Verlag, Berlin, 1956) S. 92—98.
- [4] *Pourbaix, M.*: Chim. Ind. **41**, 110 (1939).
- [5] *Pourbaix, M.*: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Arnold, London, 1949) pp. 80, 92.
- [6] *Pourbaix, M.*: Corrosion **5**, 121 (1949).
- [7] *Delahay, P., M. Pourbaix, P. Van Rysseberge*: J. Chem. Educ. **27**, 683 (1950).
- [8] *Horváth, J., M. Novák*: Acta Chim. Hung. **34**, 455 (1962).
- [9] *Horváth, J., M. Novák*: Corros. Sci. **4**, 159 (1964).
- [10] *Bouet, J., J. P. Brenet*: Corros. Sci. **3**, 61 (1963).
- [11] *Göhr, H.*: Electrochim. Acta **11**, 827 (1966).
- [12] *Nagel, K., R. Ohse, E. Lange*: Z. Electrochem. **61**, 795 (1957).
- [13] *Ohse, R.*: Z. Phys. Chem. N. F. **21**, 406 (1959).
- [14] *Ohse, R.*: Z. Electrochem. **64**, 1171 (1960).
- [15] *Hackl, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 89 (1965).
- [16] *Horváth, J., L. Hackl*: Corros. Sci. **5**, 525 (1965).
Horváth, J., L. Hackl, A. Rauscher: Comptes Rendus du 2. Symposin Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion: Ferrara (1966).
Horváth, J., L. Hackl: Conference on some Aspects of Physical Chemistry. Budapest (1966).
- [17] *Pourbaix, M.*: Atlas d'équilibres électrochimiques. (Gauthier-Villars, Paris 1963).
- [18] *Szebenyi, F.*: Докторская диссертация, Сегед, 1969.
- [19] *Latimer, W. M.*: The Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqueous Solutions. (Prentice Hall, New York, 1938).
- [20] *Luther, R.*: Z. Phys. Chem. **34**, 488 (1900); **36**, 391 (1901).
- [21] *Dobos, D.*: Elektrokémiai Táblázatok (Электрохимические таблицы) Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965).
- [22] *Erdey-Grúz, T.*: Elméleti Fizikai Kémia (Теоретическая физическая химия) 3. т. стр. 162. (Tankönyvkiadó, Budapest, 1962).
- [23] *Göhr, H.*: Electrochim. Acta **10**, 747 (1965).
- [24] *Vetter, K. J.*: Z. Electrochem. **66**, 577 (1962).
- [25] *Myamlin, V. A., Y. V. Pleskov*: Electrochemistry of Semiconductors (Plenum Press, New York, 1967) p. 26.

ТHERМОДИНАМИСКЕ УНД ЕХЕРИМЕНТЕЛЛЕ УНТЕРСУХУНГ ВОН ЕЛЕКТРОДРЕАКЦИОНЕН АН Нг-ОБЕРФЛАХЕН ИН ГЕГЕНВАРТ ВОН СУЛФИДЕН

L. Hackl, F. Szebenyi, J. Horváth

Auf Grund thermodynamischer Daten wurde das Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm des Hg/S/H₂O ternären Systems zusammengestellt. Die Verwirklichung der verschiedenen theoretischen Gleichgewichtspotentiale wurde experimentell mit der Methode der intermittiert galvanostatischen Belastung untersucht. Aus den theoretischen und experimentellen Ergebnissen konnten Schlüsse auf die Ausbildung und Umbildung der verschiedenen Sulfide gezogen werden.