

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТУ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДОВ.

Испытания, проведенные методом циклического свипа. I

Ф. СЕБЕНИ

Педагогический Институт, Суботица, Югославия

и

Л. ХАКЛ

Институт Общей и Физической Химии Университета им. Агтилы Йожефа, Сегед, Венгрия

(Поступило в редакцию 10 июня 1972 г.)

Как продолжение наших предыдущих работ испытаны электрохимические реакции на поверхности ртути в присутствии сульфидов при потенциалах от +250 мВ до -1750 мВ, в электролитных растворах различных значений рН. Сравнивая значения потенциалов начала пиков, образующихся на диаграммах ток-напряжение, снятых методом циклического свипа, с диаграммой равновесия потенциал-рН тройной системы Hg/S/H₂O сделан вывод относительно характера электрохимических реакций, происходящих в интервале потенциалов пиков. Результаты показывают, что диаграммы, полученные циклическим свипом, могут быть полезными при экспериментальной проверке равновесных потенциалов, вычисленных с помощью термодинамических данных, относящихся к электродным реакциям, а также хорошо применимы равновесные диаграммы потенциал-рН при интерпретации диаграмм, снятых циклическим свипом.

Введение

В предыдущих наших работах [1, 2] вычислена равновесная диаграмма [3] тройной системы Hg/S/H₂O с помощью термодинамических данных. На основании этой, так называемой диаграммы Пурбе, сделаны заключения о возможности происхождения электрохимических процессов на поверхности ртути в присутствии сульфидов, а также сделаны заключения относительно стабильности или преобразования полученных сульфидов. Термодинамические данные, применяемые при составлении диаграмм, недостоверны, а также происхождение электрохимических реакций определяется кинетическими факторами. Поэтому важна проверка правильности теоретических диаграмм различными экспериментальными методами.

Экспериментально проверены Нагел, Озе и их сотрудниками [4, 5] различные двойные системы Me/H₂O методом прерывистой гальваностатической поляризации. Хакл установил [6], что этот метод применим и к исследованию электродных процессов тройных систем Me/S/H₂O. При поляризации прерывистым гальваностатическим методом только те электрохимические процессы дают по существу хорошо определённые ступени на диаграмме, которые при-

водят к образованию нерастворимых соединений. Так как в этом случае на поверхности металла возможно образование покровного слоя, а также возникновение электрода второго рода, о равновесном потенциале которого свидетельствуют ступени, образующиеся из стационарных потенциалов в периоде прерыва тока.

Как известно, при поляризации потенциодинамическим методом образующиеся точки перегиба на диаграмме зависимости ток-напряжение обозначают начало протекания электродных процессов нового характера, поэтому циклический свип в принципе оказывается пригодным для проверки равновесных диаграмм зависимости потенциал-рН, или при объяснении потенциодинамической диаграммы, снятой в данной системе металл-электролит, возможно применение диаграммы Пурбе соответствующей системы. Таким экспериментальным методом возможна проверка протекания электродных реакций, приводящих к образованию нерастворимого продукта, а также проверка интервала потенциалов начала протекания процесса, например $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{2+}$.

При сравнении результатов циклического свипа с диаграммой Пурбе для соответствующей системы и при определении таким образом характера протекающих процессов конечно надо иметь в виду, что на теоретических диаграммах показаны равновесные потенциалы отдельных электродных реакций, а циклический свип — метод испытания динамического характера. Далее надо иметь в виду и тот факт, что многие электродные процессы протекают только под влиянием значительного „перенапряжения” [7].

В настоящей работе исходя из вышесказанного исследован методом циклического свипа характер электродных процессов на поверхности ртути в присутствии сульфидов при поляризации в интервале потенциалов $+250$ мВ и -1750 мВ, путём сравнения значений потенциалов начала пиков, образующихся при катодном или анодном протекании процесса на экспериментальных диаграммах со значениями равновесных потенциалов предположенных электродных реакций в диаграмме Пурбе тройной системы $\text{Hg/S/H}_2\text{O}$ в том же интервале рН.

Краткое описание методики эксперимента

Описание применяемой ячейки находится в предыдущих наших работах [1, 2]. Экспериментальное решение циклического свипа описано подробно в работе Делажей [8]. Применяемые при экспериментах потенциостат и свип генератор изготовлены нами. Регистрация диаграмм зависимости ток-напряжение осуществлена с помощью пишущего прибора типа Вариан ХУ 100. Скорость изменения потенциала при циклической потенциодинамической поляризации 20 мВ/сек.

Испытания проведены в основном растворе 3% NaClO_4 , значение рН которого установили с прибавлением HClO_4 или NaOH . В случае проведения измерений в присутствии сульфидов концентрация растворов 10^{-2} моль/литр устанавливается добавлением Na_2S . Поверхность ртутного электрода 1 см^2 .

Результаты экспериментов и заключения

На рисунке 1. показана диаграмма ток-напряжение, снятая с помощью циклической поляризации в растворе, не содержащей сульфидов, значение рН которого 11.3.

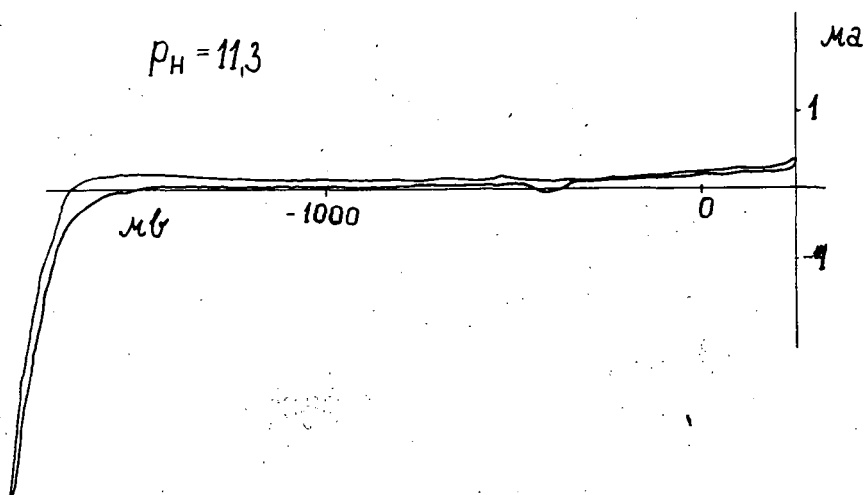


Рис. 1

В отсутствие сульфидов получены аналогичные зависимости ток-напряжение при всех испытанных значениях рН.

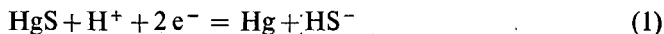
Из диаграммы видно, что в основном электролите при потенциалах от +250 мВ до -1750 мВ электродный процесс со значительной скоростью не протекает.

На рис. 2—5 показаны диаграммы ток-напряжение, снятые в растворах, содержащих 10^{-2} моль/литр Na_2S при значениях рН 2.7, 4.5, 7.6 и 11.3.

На рисунках отдельно обозначены и стационарные потенциалы в периоде прерыва тока $[\varphi_k]$.

В отношении стационарных потенциалов уже в предыдущей нашей работе установили [2], что стационарные потенциалы равны вычисленным равновесным потенциалам электродов второго рода $\text{Hg}/\text{HgS}/\text{HS}^-$ или $\text{Hg}/\text{HgS}/\text{S}^{2-}$.

Протекающую в направлении восстановления электродную реакцию можно написать в следующем виде:



Потенциал равновесия этой реакции можно написать следующим образом:

$$E = -0.305 - 0.0295 \text{ рН} - 0.0295 \lg [\text{HS}^-] \quad (1/a)$$

Значения потенциалов равновесия, вычисленные с помощью уравнения (1/a), и значения стационарного потенциала, полученные экспериментальным путём при таких же значениях рН сравнены в таблице I.

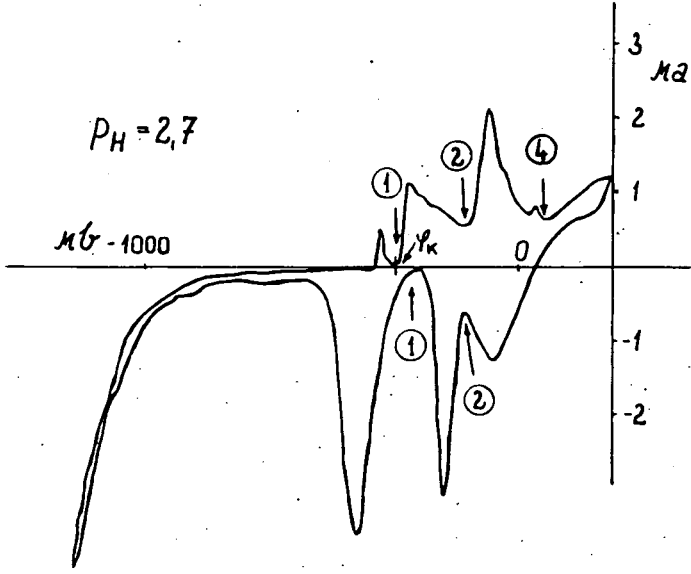


Рис. 2

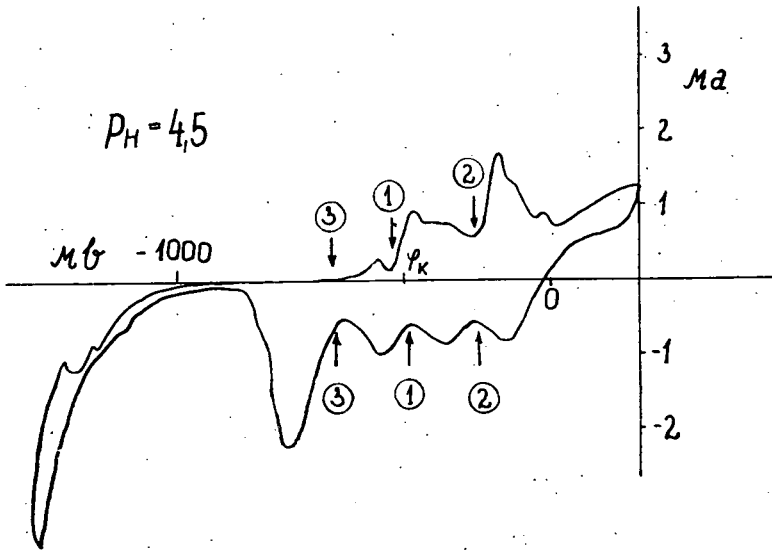


Рис. 3

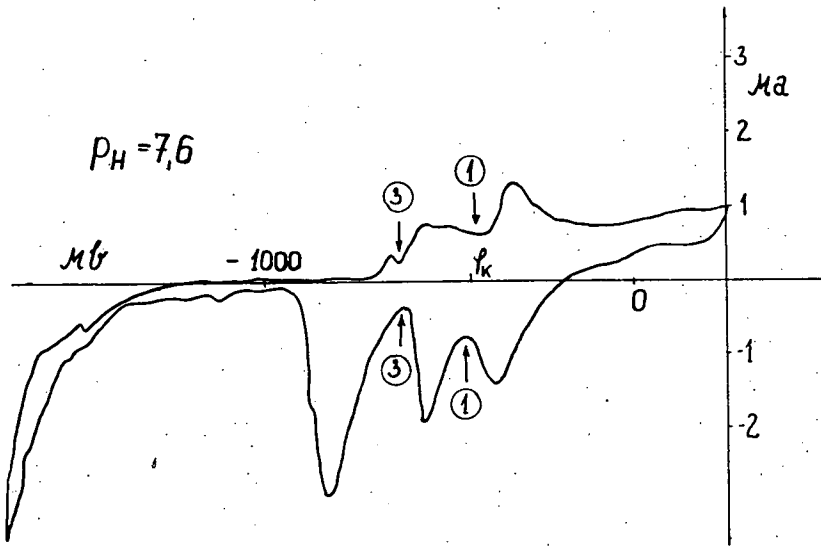


Рис. 4

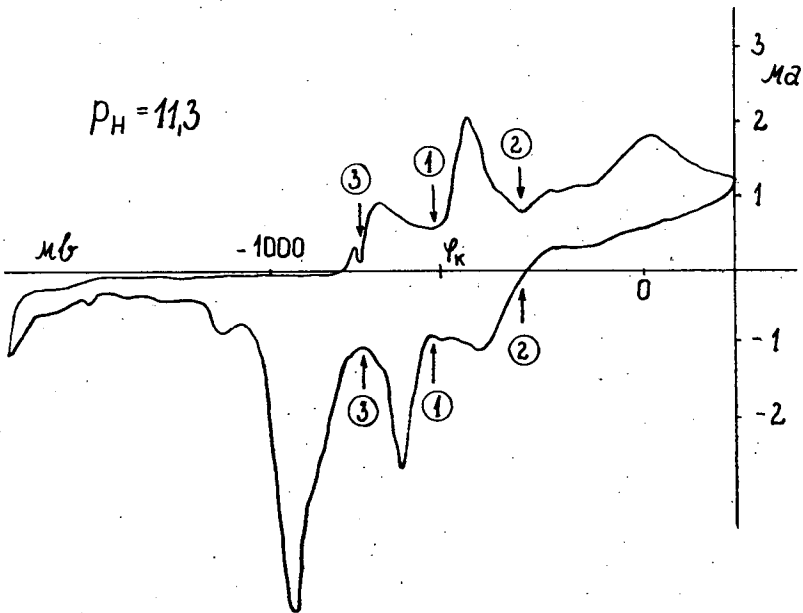


Рис. 5

Таблица I

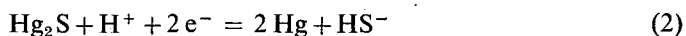
	рН			
	2.7	4.5	7.6	11.3
Вычисленные по уравнению 1/а значения равновесных потенциалов в [mV]	-325	-378	-460	-579
Экспериментально измеренные значения стационарных потенциалов в [mV]	-325	-375	-460	-577

Из таблицы I видно, что в исследуемом интервале рН значения стационарного потенциала практически совпадают со значениями потенциала равновесия реакции (1). Это и служит доказательством того, что без поляризации с помощью внешнего тока на поверхности ртути образуется электрод второго рода $\text{Hg}/\text{HgS}/\text{HS}^-$ в исследуемом интервале рН.

На рисунках 2—5 видно начало пиков при потенциалах, обозначенных цифрой 1 при катодной или анодной поляризации. Эти пики обозначают начало протекания реакции (1) в катодном или анодном направлении.

Сравнивая потенциалы дальнейших пиков, изображенных на рисунках, с диаграммой Пурбе тройной системы $\text{Hg}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ можно интерпретировать по существу два дальнейших пика.

Потенциалы, обозначенные на рисунках цифрой 2, отмечают вероятно начало протекания процесса в катодном или в анодном направлении.



Потенциал равновесия этого процесса вычисляется по уравнению:

$$E = -0.09 - 0.0295 \text{ рН} - 0.0295 \lg [\text{HS}^-] \quad (2/a)$$

Вычисленные по этому уравнению значения потенциалов равновесия и значения потенциалов, измеренные экспериментально при тех же значениях рН, соответствующие началу пика, находятся в таблице II.

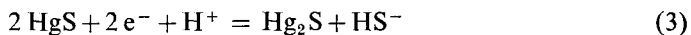
Из таблицы II видно, если учитывать тот факт, что начальные значения потенциала пиков экспериментально измерялись под поляризацией, хорошее соответствие результатов.

Таблица II

	рН			
	2.7	4.5	7.6	11.3
Вычисленные по уравнению 2/а значения равновесных потенциалов [mV]	-110	-163	-245	-364
Значения потенциалов обозначенных цифрой 2. [mV]	-125	-170	—	-325

При значении $pH=7.6$ этот пик в анодном или в катодном направлении не образуется или процесс случайно может протекать в катодном направлении с весьма высоким перенапряжением. Подробное изучение этого факта требует дальнейших исследований.

Начальные значения потенциала пика, обозначенного на рисунках цифрой 3, вероятно соответствуют началу протекания катодного или анодного электродного процесса:



Потенциал равновесия этого процесса:

$$E = -0.09 - 0.0295 \text{pH} - 0.0295 \lg [\text{HS}^-] \quad (3/a)$$

В таблице III находятся значения равновесных потенциалов, вычисленных при различных значениях pH реакции (3), а также начальные значения потенциала, обозначенные цифрой 3.

Таблица III

	pH			
	2.7	4.5	7.6	11.3
Вычисленные по уравнению (3/a) равновесные потенциалы [mV]	-520	-573	-655	-774
Потенциалы, обозначенные цифрой 3. [mV]	—	-570	-630	-765

Учитывая фактов, сказанных при обсуждении таблицы II, соответствие равновесных потенциалов и соответствующих началы значений потенциалов пиков, приведенных в таблице III, также хорошо.

При значении $pH=2.7$ этого пика нет, это значит, что в кислой среде процесс преобразования $\text{HgS}/\text{Hg}_2\text{S}$ протекает медленно или вообще не протекает.

Дальнейшее изучение этой проблемы продолжается.

При низких значениях pH , ступень, обозначенная цифрой 4 вероятно указывает на начало протекания процесса (4).



Появление элементарной серы глазами можно наблюдать. Потенциал равновесия данного процесса:

$$E = +0.240 - 0.0295 \text{pH} - 0.0295 \lg [\text{HS}^-] \quad (4/a)$$

На основании этого уравнения например при значении pH равным 2.7 потенциал равновесия должен быть равным +220 мВ. Полученное экспериментальным путём значение потенциала +50 мВ не совпадает с этим. Исследования этой проблемы сейчас проводятся.

Из всего вышесказанного видно, что имеется возможность качественной проверки электродных процессов, происходящих при поляризации, путём

сравнения начальных потенциалов пиков, полученных с помощью циклической поляризации, со значениями равновесных потенциалов диаграмм Пурбе.

Результаты дальнейших исследований данной проблемы будут опубликованы нами в следующей статье.

Литература

- [1] Себени, Ф., Л. Хакл, Й. Хорват: Гласник Хемиског друштва (Београд) 37, (1972) (ног изг.).
- [2] Хакл, Л., Ф. Себени, Й. Хорват: Acta Phys. et Chem. Szeged. 18. 51 (1972).
- [3] Себени, Ф.: Докторская диссертация, Сегед. 1969.
- [4] Nagel, K., R. Ohse, E. Lange: Z. Elektrochem. 61, 795 (1957).
- [5] Ohse, R.: Z. Elektrochem. 64, 1171 (1960).
- [6] Hackl, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged. 11, 89 (1965).
- [7] Vetter, K. J.: Electrochemische Kinetik. Springer-Verlag Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1961.
- [8] Delahay, P.: New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publ. 1954.

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER AN DER QUECKSILBEROBERFLÄCHE IN GEGENWART VON SULFIDEN ABLAUFENDEN ELEKTRODENREAKTIONEN. DREIECKSPANNUNGSDIAGRAMME

F. Szebenyi und L. Hackl

In unseren früheren Arbeiten [1, 2] wurde das Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm des ternären Systems Hg/S/H₂O auf Grund thermodynamischer Daten zusammengestellt und die Verwirklichung der verschiedenen theoretischen Gleichgewichtspotentiale mit der Methode der intermittiert galvanostatischen Belastung experimentell untersucht. Als Fortsetzung, wurden Polarisationsversuche mit der Dreieckspannungsmethode bei verschiedenen pH-Werten, in Anwesenheit von Sulfiden durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die sich an den Strom-Potential-Diagrammen während der Polarisation ausbildenden Stromspitzen mit Hilfe des Hg/S/H₂O Gleichgewichtsdiagrammes gut identifiziert werden können.