

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ СУЛЬФИДОВ, МЕТОДОМ ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИИ

Ф. СЕБЕНИ

Педагогический Институт г. Суботица, Югославия

Л. ХАКЛ

Институт Общей и Физической Химии Университета им. Йозефа Аттилы,
г. Сегед

(Поступило в редакцию 24 января 1973 г.)

Проведены исследования осциллополярографическим методом в рамках теоретического и экспериментального исследования электродных реакций на поверхности ртути в присутствии сульфидов. Сделана попытка описания процессов, протекающих во время отдельных циклов.

Введение

В работах, занимающихся осциллополярографическим исследованием различных сульфидов, изучают в первую очередь возможность применения осциллополярограмм для качественного и количественного определения серы и соединений серы, и только в некоторых случаях является первичной целью исследования подробное толкование процессов, пиков, появляющихся во время отдельных циклов.

Осциллополярографическое поведение элементарной серы и сульфидов было подробно исследовано Р. Калвода [1—4] в ледяноуксуснокислом растворе ацетата натрия в присутствии элементарной серы. Он обнаружил при потенциале -0.45 в катодный пик, а при потенциале -0.35 в анодный пик. Он определил, что катодный пик появляется уже при концентрации серы 10^{-5} моль/л. Рядом с вышеупомянутыми двумя пиками можно наблюдать ещё несколько маленьких пиков. По мнению Калвода при первом катодном пике происходит восстановление и одновременная адсорбция. Подобные результаты были получены им и в растворе, содержащем CS_2 .

При толковании результатов он предполагает, что во время катодного цикла из серосодержащих веществ образуется H_2S , что во время анодного цикла образует HgS на поверхности ртути. Во время следующих катодных циклов сульфид ртути снова разлагается и освобождается H_2S . Вышеуказанный циклический процесс подтверждается и экспериментами Хейровски [5].

Г. Смес и В. Л. Семон [6] установили, что сульфиды тяжёлых металлов образуют $Hg(HS)_2$ через промежуточные соединения. В щёлочных растворах HgS частично растворяется в Na_2S и образует молекулярное соединение состава $HgS \cdot Na_2S$.

В предыдущих наших работах [7, 8] были исследованы термодинамически и экспериментально электродные реакции, протекающие в присутствии сульфидов на поверхности ртути. Установили, что равновесные потенциалы, полученные расчётным путём исходя из термодинамических данных, можно проверить методом прерывистой гальваностатической поляризации, а также можно сделать выводы относительно качества электрохимических реакций, протекающих при циклической поляризации, сравнивая потенциалы начала пиков, полученных при циклической поляризации (циклической вольтамперии), со значениями соответствующих равновесных потенциалов диаграмм Пурбе.

В настоящей работе авторами сделана попытка описания возможных процессов протекающих при поляризации синусоидальным переменным током, то есть при осциллополюграфическом измерении.

Экспериментальная часть

Эксперименты были проведены на установке «ПОЛЯРОСКОП КРИЖИК П-576», с капаящим, а также с текущим электродом. При составлении этих электродов, а также ячеек, мы принимали за основу работу Стрикс и Колтгофф [9], а также работу Дьёрбири и Л. Пош, Й. Прост [10]. Описание проведения экспериментов находится в литературе [11]. Основным электролитом являлся 3%-ный NaClO_4 , который очищался от кислорода продуванием очищенного азота. Время капания регулировалось механическим каплеотрывателем. Применяемые реагенты были аналитически чистыми. Электролитные растворы, содержащие H_2S приготовили с различными значениями рН.

Исходя из того, что Калвода нашел сходство между осциллополюграммами различных серосодержащих соединений, мы проводили эксперименты в растворах, содержащих H_2S , Na_2S , Na_2S_x , CS_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В первую очередь была установлена зависимость потенциал-рН, потом концентрация-Н, температура-Н и время-Н (где Н обозначает глубину пиков).

У различных осциллополюграмм мы оценивали значения потенциала пиков, глубину пиков, а также их площадь.

Результаты экспериментов

Осциллограммы, полученные в растворах, содержащих H_2S и Na_2S , и обозначения на этих осциллограммах, показаны на рисунке 1. при капаящем электроде, и на рисунке 2 при текущем электроде.

Как видно, появляется несколько пиков как при катодных, так и при анодных циклах. Тот факт, что эти пики появляются из-за присутствия ионов сульфида, подтверждается и тем, что пики в исследуемом интервале потенциалов не появились в случае применения основного раствора. (рис. 3).

Было исследовано и изменение осциллополюграмм в растворах, содержащих одинаковое количество H_2S , в зависимости от рН. Применяя обозначения пиков, находящихся на рисунках 1 и 2, значения потенциалов записали в таблицу (табл. I).

Также были исследованы значения потенциалов пиков при данном значе-

нии рН в зависимости от концентрации H_2S . Полученные результаты сведены в таблице (табл. II).

Из таблиц видно, что значение потенциала отдельных пиков не зависит от значения рН, а также видно, что осциллограммы, снятые в интервале концентраций 10^{-3} моль/л, содержат наибольшее число пиков. При меньших значениях концентраций образуются только самые сильные пики. В то же время при больших концентрациях (10^{-2} моль/л) пики стали, такими сильными, что картину нельзя было разрабатывать с помощью данного количества электричества.

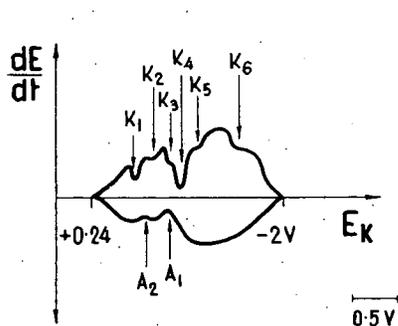


Рис. 1

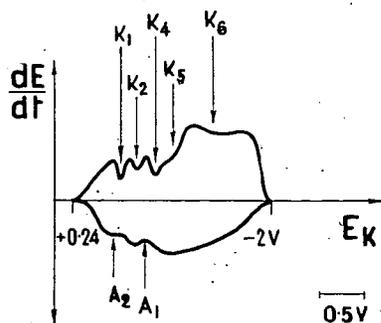


Рис. 2

Было исследовано и влияние желатина. По нашим опытам после добавления к раствору 20 капель желатина, остаются только пики K_4 и A_1 . И из этих результатов видно, что пик K_1 является процессом, протекающим без перехода электронов. Совместная форма пиков K_3 , K_4 , K_5 не зависит от значения рН, они перемещаются вместе в случаях изменения значения рН.

Эксперименты, проведенные для исследования зависимости пиков от температуры, показывают, что пики K_4 и A_1 , A_2 постепенно исчезают с повышением температуры, а пики K_1 и K_6 усиливаются.

Эксперименты, проведенные при больших скоростях течения ртути, показывают, что скорости электрохимических реакций, протекающих при отдельных процессах, можно составить в следующий убывающий ряд:

$$K_3 > K_4 > K_2 > K_1 > K_5 \quad \text{и} \quad A_1 > A_2.$$

Прибавляя CS_2 к основному 3%-ному раствору $NaClO_4$, получается осциллограмма, которая показана на рисунке 4.

Осциллограммы, снятые в присутствии $Na_2S_2O_3$, видны на рисунках 5 и 6.

Осциллограмма в первый момент (1 сек) имеет вид, характерный для сульфидов, а после короткого времени (2 сек) эти пики также исчезают, как в случае растворов H_2S , храненных в течение нескольких месяцев.

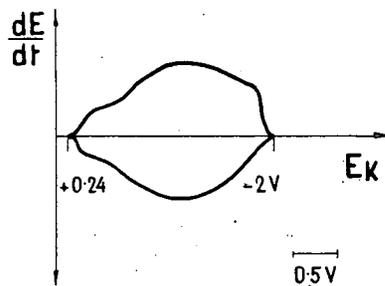


Рис. 3

Таблица I

pH	E_k [V]						
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	A_1	A_2
10.2	-0.25	-0.42	—	-0.88	-1.00	-0.60	-0.30
5.6	-0.30	-0.50	-0.78	-0.88	-1.10	-0.60	-0.30
5.0	-0.28	-0.40	-0.80	-0.90	—	-0.50	-0.25
3.1	-0.22	—	-0.75	-0.85	-1.10	—	—

Таблица II

c (моль/л)	E_k [V]						
	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	A_1	A_2
$1.2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	-0.98	—	—	—
$5.0 \cdot 10^{-4}$	—	—	-0.82	-0.98	—	-0.40	—
$2.0 \cdot 10^{-3}$	-0.20	-0.32	-0.85	-1.00	-1.10	-0.55	-0.30
$5.0 \cdot 10^{-3}$	-0.20	-0.32	-0.75	-0.92	-1.00	-0.50	-0.28

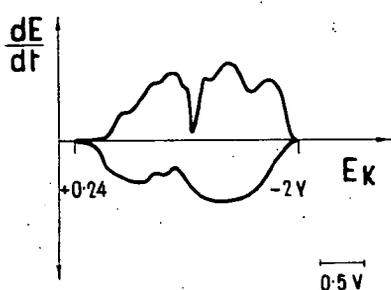


Рис. 4

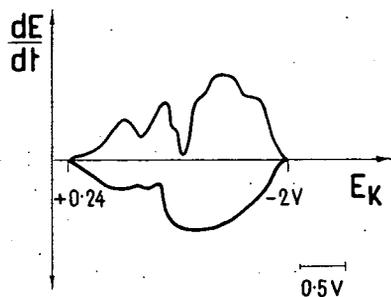


Рис. 5

Обнаружены подобные осциллополярограммы и в присутствии Na_2S_2 и Na_2S_x (рис. 7).

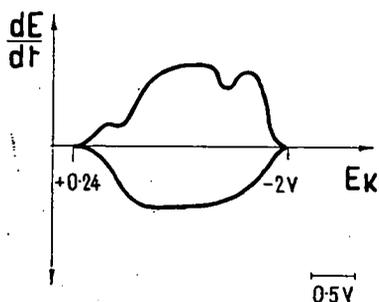


Рис. 6

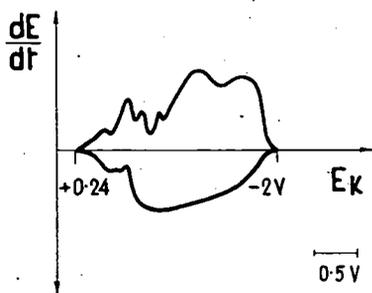


Рис. 7

На основании вышепредставленных осциллополярограмм можно сделать следующие выводы общего характера:

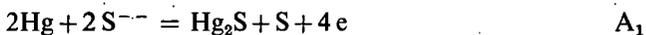
- а) В системе $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$ в интервале потенциалов $E_{\text{H}} = +0,24$ и -2 в не протекает процесс, сопровождающийся переходом электронов. Это совпадает с экспериментальными результатами, полученными в данной системе.
- б) В тройной системе $\text{Hg}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ в упомянутом интервале потенциалов открывается возможность для осуществления нескольких реакций. Полученные осциллограммы также показывают несколько катодных и анодных пиков, обозначая этим, что при циклической поляризации протекает несколько процессов.
- в) При сравнении осциллограмм, полученных в ходе исследований электролитов, содержащих H_2S , Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_x , CS_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно установить, что они по характеру совершенно похожи. Это определение действительно не только в отношении пиков и значений потенциалов, но и в связи с поведением пиков, обнаруженных в случае изменения условий. Этот факт даёт возможность сделать вывод, что протекающие главные процессы у выше перечисленных соединений одни и те же.
- г) Полученные осциллограммы, снятые при исследовании перечисленных соединений, похожи на осциллограммы, показанные на рисунках 1 и 2. Картина показывает обстоятельства в момент перед отрывом капли ртути. Время существования отдельных капель 1—5 сек. В соответствии с этим поляризация на капле до ее отрыва протекает 50—250 раз. С минуты появления новой капли до отрыва капли осциллограмма проходит воспроизводимое преобразование. Зафиксировать этот процесс стало возможным вследствие наших экспериментальных условий.

Рассмотрение процессов, протекающих во время циклической поляризации

Ниже постараемся описать процессы, протекающие при циклической поляризации между Hg и сульфидами, а также серосодержащими соединениями, исходя из осциллограмм, показанных на рисунках 1 и 2. Как уже упоминалось, мы воспользуемся отдельными сериями экспериментов для подтверждения наших представлений. Порядок обработки данных поэтому производится по порядку логического подтверждения.

В «первом» катодном цикле поляризации на поверхности ртути ещё не имеется восстанавливаемого компонента значительной концентрации. В соответствии с этим пик не образуется. Для подтверждения этого мы ссылаемся на вышеупомянутую работу, в которой исследуется первый период отдельно [4]. Р. Калвода при исследовании осциллополярограммы CS_2 получил следующий результат (рис. 8). Катодный участок, обозначенный цифрой 1, был получен в «первом» цикле.

При анодной поляризации, следующей за первым катодным циклом, присутствующий окисляемый сульфид даёт два пика. Исходя из этого можно предполагать следующие процессы:



и

Процессы, протекающие переходом четырёх электронов, в первую минуту являются маловероятными. Но острота анодных пиков, по нашему мнению, делает вероятным этот путь реакции. Форма пиков указывает на кинетический характер процессов. Этот же факт подтверждает и серия экспериментов, проведенных в присутствии желатина.

Таким образом в конце анодного цикла из различных окисляемых серосодержащих соединений образуется элементарная сера, которая в данном случае

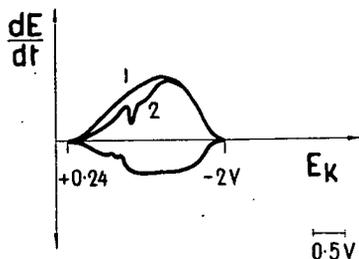


Рис. 8.

при частоте 50 гц, за время 0.01 сек наверное находится в «активном» состоянии, то есть может восстанавливаться катодно. Во время «второго» и каждого следующего периода таким образом в начале катодного цикла вблизи поверхности присутствует сера в активном состоянии. В начале катодного цикла образующаяся сера сначала адсорбируется, и это даёт пик K_1 . Адсорбционный характер этого пика показывает тот факт, что его глубина зависит от концентрации сульфидов только до некоторого значения насыщения, то

есть, повышение концентрации выше некоторого предела не увеличивает глубину пика.

Для того, чтобы дальше протекали электродные процессы в катодном цикле, необходима оптимальная концентрация адсорбированной при K_1 активной серы. Этим объясняется тот факт, что пики, указывающие на протекание дальнейших электродных процессов, появляются только в интервале концентраций порядка 10^{-3} моль/л. По нашему представлению в растворах, имеющих значительно большую концентрацию, при адсорбции K_1 поверхность полностью покрывается серой, образующейся при анодном цикле, и это препятствует протеканию дальнейших процессов.

Из этого по смыслу следовало бы, что для образования K_2, K_3, K_4, K_5, K_6 насыщенность покрытия, созданного из-за адсорбции при K_1 , должна быть равна 1. В очень разбавленных растворах (10^{-4} моль/л) активные ионы имеют слишком маленькую концентрацию для того, чтобы образовали значительные пики при применяемой плотности тока.

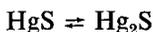
В том случае, если вышеуказанное оптимальное условие осуществляется, тогда при дальнейшей катодной поляризации протекает восстановление по нескольким ступеням:



и это приводит к дальнейшим катодным пикам. «Несколько ступеней» — по нашему мнению, надо понимать следующим образом:

Исходя из вышеуказанного факта, что ход осциллограмм, снятых в присутствии H_2S, Na_2S, CS_2 и т.д., похож, надо сделать такое предположение, что во всех случаях протекает процесс восстановления серы, образованной при анодной поляризации и адсорбированной при катодной поляризации, и это приводит к похожим осциллограммам. Так как значения потенциалов этих пиков находятся в интервале потенциалов окислительно-восстановительных переходов соединений состава Hg_xS_y , можно предполагать, что адсорбированная

сера с точки зрения полярографии ведёт себя так, как Hg_xS_y . Причина этого ещё не известна. Во всяком случае, самый характерный пик K_4 находится у потенциала — 0.9 в, что соответствует равновесному потенциалу перехода:



на соответствующей диаграмме Пурбе.

Таким образом, этот пик можно связать с вышеуказанной реакцией.

Пик K_6 появляется только при исследовании растворов, сохранившихся долгое время, и указывает на присутствие полисульфида. Предполагается, что анион полисульфида разлагается по реакции



Учитывая факт, установленный Вернером [12], — что длительность жизни атомов S меньше чем средняя продолжительность жизни S^{--} — появление полисульфида обоснованно.

В начале анодного цикла, следующего за окончанием катодной поляризации, присутствуют соединения серы различно восстановленного состояния, образованные в катодном цикле. В течение анодного цикла происходит их окисление. В конце анодного цикла таким образом снова присутствует сера, находящаяся в активном состоянии.

Из экспериментальных результатов только такие выводы мы могли сделать, в отношении процессов в поляризационных циклах.

Литература

- [1] *Kalvoda, R.*: Chem. Listy **49**, 1626 (1955).
- [2] *Kalvoda, R.*: Cs. Farm. **4**, 501 (1955).
- [3] *Kalvoda, R.*: Advances in Polarography Pergamon Press, London, 1960.
- [4] *Kalvoda, R., J. Macku*: Collection **21**, 493 (1956).
- [5] *Heyrovsky, J., R. Kalvoda*: Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
- [6] *Smith, G., W. L. Semon*: J. Am. Chem. Soc. **46**, 1325 (1924).
- [7] *Hackl, L., F. Szebenyi, J. Horváth*: Acta Phys. et Chem. Szeged **18**, 51 (1972).
- [8] *Szebenyi, F., L. Hackl*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **18**, 189 (1972).
- [9] *Stricks, J., M. Kolthoff*: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2085 (1956).
- [10] *Györbíró, K., L. Poós, J. Prosz*: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 102 (1956).
- [11] Себени, Ф.: Докторская диссертация. Сегед, 1969.
- [12] *Werner, E.*: Monatshefte **83**, 1369 (1952).

VERSUCH ZUR INTERPRETATION DER WÄHREND OSZILLOPOLAROGRAPHISCHER UNTERSÜCHUNGEN VERSCHIEDENER PROZESSE SULPHIDHALTIGER LÖSUNGEN ABLAUFENDEN

F. Szebenyi und L. Hackl

Es wurden H_2S -, Na_2S -, Na_2S_x -, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -, CS_2 -haltige Lösungen oszillopolarographisch untersucht. Aus der Potentiallage und Oberflächengröße der verschiedenen Einschnitte wurde versucht, die während der zyklischen Polarisation ablaufenden Vorgänge zu interpretieren.