

STUDY OF RED-OX REACTION IN CHLORIDE SOLUTION BY REMOVING TINNY POTENTIODYNAMIC POLARIZATION CURVES

A. B. Bayeshov¹, S. S. Yegeubayeva², A. K. Bayeshova³, A. A. Adaibekova¹, M. Zh. Zhurinov¹

¹Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

²Kazakh-British University, Almaty, Kazakhstan,

³ Kazakh National University by named Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Salamat.egubaeva@mail.ru

Key words: potential, electrode graphite, tin chlorides, polarization curve, hydrochloric acid.

Abstract. Oxidation and reduction processes occurring at the electrodes in the presence of a temperature difference in the electrode spaces cause the occurrence of EMF. It is possible to argue that as a result of the redox reactions there is transformation of thermal energy to electric. The electrochemical reaction on the graphite electrode in the presence of a redox system "Sn⁺²-Sn⁺⁴" by recording of the cyclic potentiodynamic polarization curves in a solution of hydrochloric acid are considered.

The potentiodynamic polarization measurements were carried out at the potentiostat «Autolab PGSTAT 302N» in the temperature-controlled three-electrode cell. As the working electrode graphite was used, and as an auxiliary electrode-platinum wire. In the cyclic mode in the cathode-anode direction, in the background solution of hydrochloric acid on the graphite electrode besides the currents of chlorine and hydrogen selection, no other waves were not observed. In presence of 10 g/l of chloride of tin (II) and 10 g/l of chloride of tin (IV) in solution of a 100 g/l of hydrochloric acid in the electrolyte the cyclic polarization curves of graphite electrode are recorded. At polarization of graphite electrode in a positive side there was a maximum of current of oxidization of Sn⁺² to Sn⁺⁴ in area of potentials "plus" of 300 mV, and of current of selection of chlorine - at potential "plus" of 1400 mV. At displacement of potential to the reverse cathode direction there were two waves corresponding to reduction of tin (IV) to tin (II) in area of potentials "plus" of 200 mV and - tin (II) to the metallic tin in area of potentials "minus" of 500 mV, further there is a selection of hydrogen at the graphite electrode. At reverse displacement of potential in the anodic direction a wave of oxidation of metallic tin to in bivalent tin was also observed.

It is shown that under cyclic polarization of a graphite electrode in a solution of hydrochloric acid there are the reversible oxidation and reduction processes of tin ions - $\text{Sn}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{+4}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ RED-OX РЕАКЦИИ В ХЛОРИДНЫХ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Б. Баяшов¹, С. С. Егеубаева², А. К. Баяшова³, А. А. Адайбекова¹, М. Ж. Журинов¹

¹Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: потенциал, графитовый электрод, хлориды олова, поляризационная кривая, соляная кислота.

Аннотация. Рассмотрены электрохимические реакции на графитовом электроде в присутствии окислительно-восстановительной системы «Sn⁺²-Sn⁺⁴» методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых в растворе соляной кислоты. Показано, что при циклической поляризации графитового электрода в солянокислом растворе происходят обратимые процессы окисления и восстановления ионов олова - $\text{Sn}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{+4}$.

В ряде исследований, посвященных процессам формирования электродвижущих сил, проведенных нами [1-4] показана возможность преобразования тепловой энергии в электрическую в присутствии в электролите «red-ox» систем. Установлено, что на формирование электродвижущих сил между электродами в растворах, содержащих окислительно-восстановительные системы, значительное влияние оказывает разность температур в электродных пространствах электролизера. Известно, что основу процессов формирования электродвижущих сил составляют обратимые окислительно-восстановительные электрохимические реакции, которые протекают на графитовых и других электродах [5, 6].

Целью данной работы является изучение механизма протекания окислительно-восстановительных реакции в системе «Sn⁺²-Sn⁺⁴» методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых.

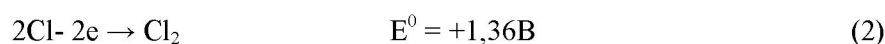
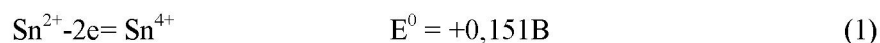
Потенциодинамические поляризационные измерения проводились на потенциостате «Autolab PGSTAT 302N» в термостатируемой трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали графит, а в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку.

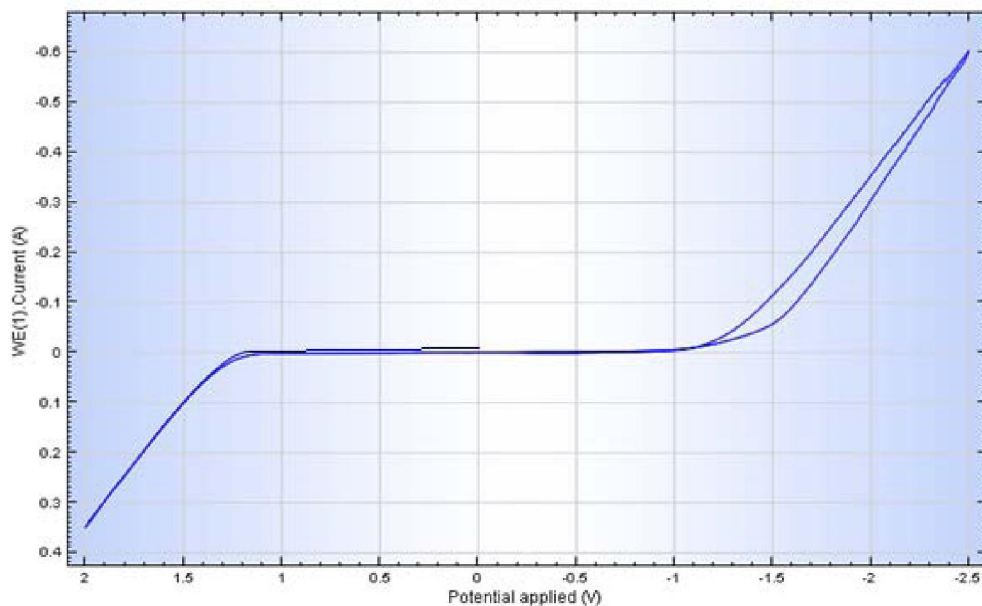
Потенциалы приведены к потенциалу хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl (E = +203 мВ).

Перед измерениями поверхность электрода тщательно зачищали и полировали, затем обезжиривали спиртом, промывали водой и сушили. Электрод погружали в исследуемый раствор и выдерживали до установления стационарного потенциала. После этого включалась развертка потенциала с определенной скоростью и регистрировалась соответствующая потенциодинамическая поляризационная кривая в растворе соляной кислоты.

Как видно из полярограммы, полученной в циклическом режиме в катодно-анодном направлении, в фоновом растворе соляной кислоты на графитовом электроде кроме токов выделения хлора и водорода, никаких других волн не наблюдается (рисунок 1).

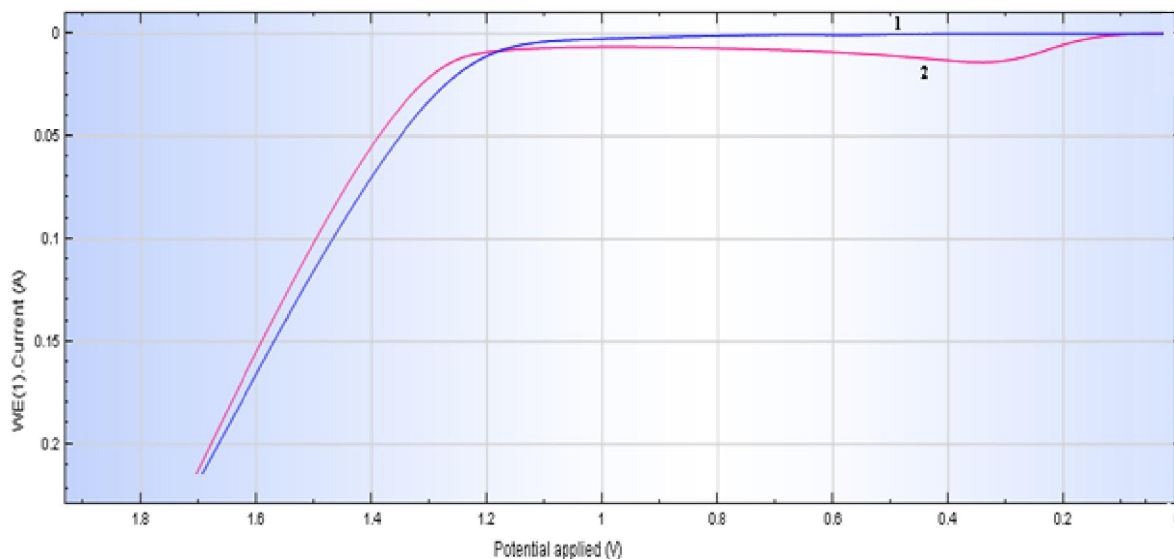
На рисунке 2 (кривая 2) приведены анодные поляризационные кривые фоновых электролитов 100 г/л HCl и раствора хлорида олова (II) 10 г/л. При смещении потенциала от равновесного потенциала в анодном направлении в области потенциалов «плюс» 200 мВ наблюдается слабо-заметная волна, которая соответствует окислению ионов Sn⁺² до Sn⁺⁴ (реакция 1), далее наблюдается ток выделения хлора согласно реакции 2:





$V = 100 \text{ мВ/с}; t = 25^{\circ}\text{C}; \text{фон} - 100 \text{ г/л HCl}.$

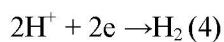
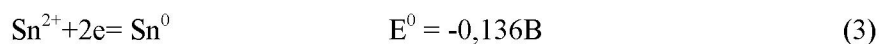
Рисунок 1 – Циклическая катодно-анодная поляризационная кривая графитового электрода в растворе соляной кислоты



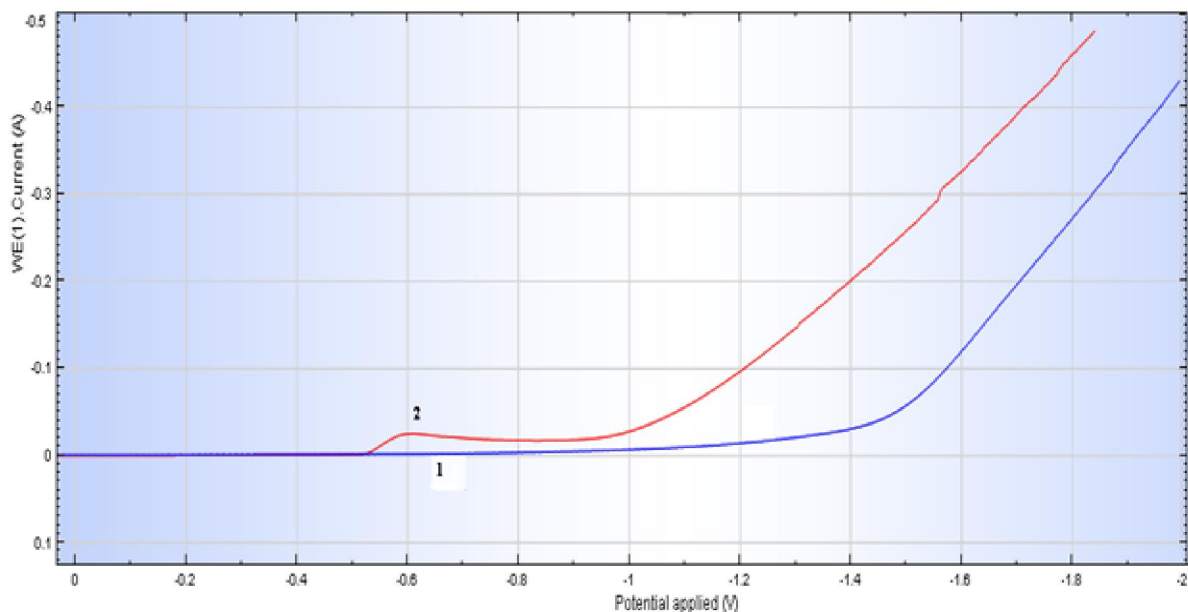
$V = 100 \text{ мВ/с}, t = 25^{\circ}\text{C}; 1) - \text{фон} - 100 \text{ г/л HCl}; 2) - 100 \text{ г/л HCl} + 10 \text{ г/л SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$

Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые графитового электрода в растворе соляной кислоты, в присутствии ионов олова (II)

При смещении потенциала в катодном направлении на полярограмме (рисунок 3) наблюдаем волну восстановления Sn^{+2} до элементарного состояния в области потенциалов «минус» 450 мВ, протекающего по реакции (3) и далее наблюдаем ток выделения водорода по реакции (4):

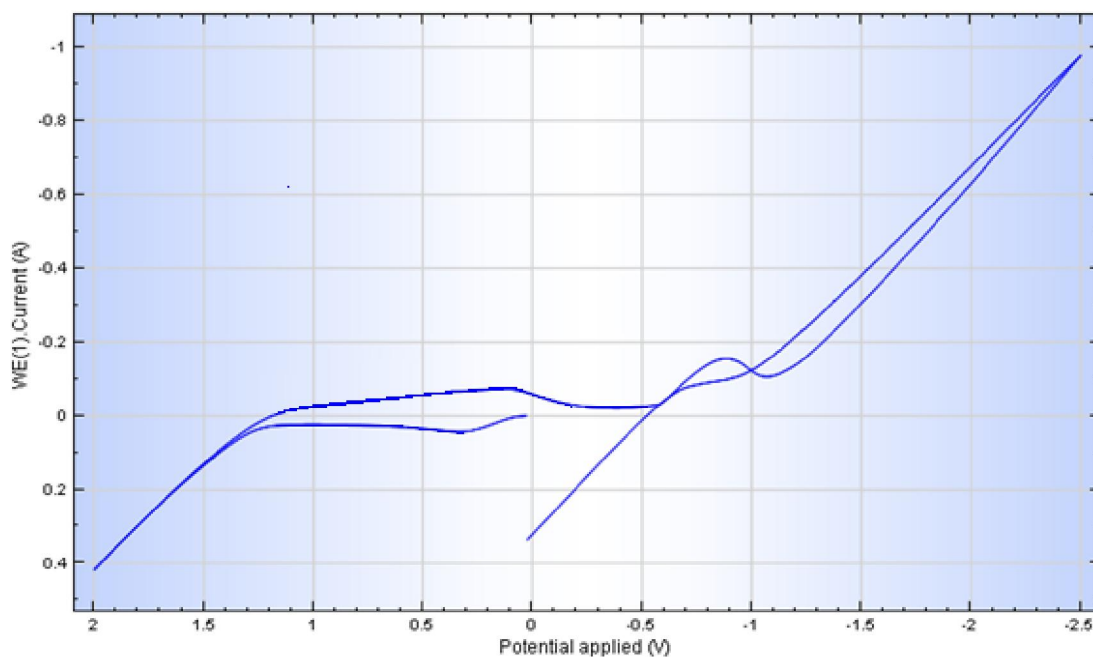


Из полярограммы видно, что на олове водород выделяется более низким перенапряжением.



$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$; 1) – фон – 100 г/л HCl; 2) – 100 г/л HCl + 10 г/л SnCl₂·2H₂O.

Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые графитового электрода в растворе соляной кислоты в присутствии ионов олова (II)



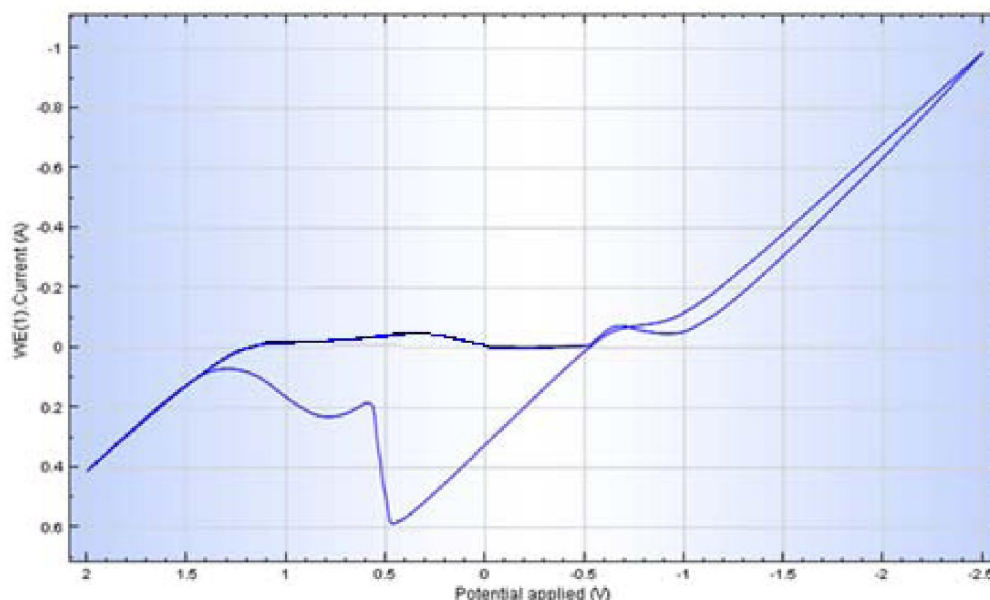
$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$; фон – 100 г/л HCl + 10 г/л SnCl₂·2H₂O + 10 г/л SnCl₄.

Рисунок 4 – Анодно-катодная циклическая потенциодинамическая поляризационная кривая графитового электрода в растворе хлоридов олова

Циклические потенциодинамические поляризационные кривые графитового электрода, полученные в присутствии в электролите 10 г/л хлорида олова (II) и 10 г/л хлорида олова (IV) в растворе 100 г/л соляной кислоты показывают (рисунок 4), что при поляризации графитового электрода в положительную сторону наблюдается максимум тока окисления Sn⁺² в Sn⁺⁴ в области

потенциалов «плюс» 300 мВ, а ток выделения хлора - при потенциале «плюс» 1400 мВ. При смещении потенциала в обратном катодном направлении наблюдаются две волны соответствующие восстановлению олова (IV) в олово (II) в области потенциалов «плюс» 200 мВ и - олова (II) в металлическое олово в области потенциалов «минус» 500 мВ, далее происходит выделение водорода на графитовом электроде. При обратном смещении потенциала в анодном направлении также наблюдается волна окисления металлического олова в двухвалентное олово согласно реакции 3 (рисунок 4).

На полярограмме (рисунок 5), отражающей поляризацию графитового электрода в катодно-анодном направлении в присутствии в электролите 10 г/л хлорида олова (II) и 10 г/л хлорида олова (IV) в растворе 100 г/л соляной кислоты также наблюдаем волну восстановления двухвалентного олова в металлическое олово, затем происходит выделение водорода. При смещении потенциала электрода в анодном направлении наблюдается два последовательных тока окисления металлического олова до двухвалентного состояния и двухвалентного олова до четырехвалентного олова, затем происходит выделение хлора. В обратном катодном направлении наблюдается волна восстановления Sn^{4+} в Sn^{2+} .



$V = 100 \text{ мВ/с}$; $t = 25^\circ\text{C}$; фон – 100 г/л HCl + 10 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л SnCl_4 .

Рисунок 5 – Катодно-анодная циклическая потенциодинамическая поляризационная кривая графитового электрода в хлоридных растворах олова

Таким образом, нами исследованы процессы окисления и восстановления в системе « $\text{Sn}^{+2}-\text{Sn}^{+4}$ », в солянокислых растворах на графитовом электроде методом снятия потенциодинамических циклических поляризационных кривых и показано, что равновесие $\text{Sn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+4}$ является обратимой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баяшов А.Б., Баяшова А.К. Электрохимическое преобразование тепловой энергии в электрическую // Энергетика и топливные ресурсы Казахстана. – 2012. – № 11. – С. 17-19.
- [2] Баяшов А.Б., Баяшова С.А., Баяшова А.К. Преобразование тепловой энергии в электрическую / Патент РК № 24446. Бюл. № 8, 2011.
- [3] Баяшов А.Б., Егеубаева С.С., Баяшова А.К. Электрохимическое преобразование тепловой энергии в электрическую // Доклады НАН РК. – 2013. – №3. – С. 28-34.
- [4] Yegeubayeva S.S., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. Electrochemical transformation of thermal energy of the Sun and Geothermal Waters to the electric energy alternating current // Int. J. Chem. Sci. – 2014. – 12(2). – P. 456-462.
- [5] Сонгина О.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1967. – 388 с.
- [6] Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 251 с.

REFERENCES

- [1] Baeshov A.B., Baeshova A.K. Jelektrohimicheskoe preobrazovanie teplovoj jenerгии v jelektricheskiju. Jenergetika i toplivnye resursy Kazahstana. 2012. № 11. S. 17-19.
- [2] Baeshov A.B., Baeshova S.A., Baeshova A.K. Preobrazovanie teplovoj jenerгии v jelektricheskiju. Patent RK № 24446. Bjul. № 8, 2011.
- [3] Baeshov A.B., Egeubaeva S.S., Baeshova A.K. Jelektrohimicheskoe preobrazovanie teplovoj jenerгии v jelektricheskiju. Doklady NAN RK. 2013. №3. S. 28-34.
- [4] Yegeubayeva S.S., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. Electrochemical transformation of thermal energy of the Sun and Geothermal Waters to the electric energy alternating current. Int. J. Chem. Sci. 2014. 12(2). R. 456-462.
- [5] Songina O.A. Amperometricheskoe titrovanie. M.: Himija, 1967. 388 s.
- [6] Spivakovskij V.B. Analiticheskaja himija olova. M.: Nauka, 1975. 251 s.

ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ХЛОРИДТЫ ҚҰРАМЫНДА ҚАЛАЙЫ БАР ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ RED-OX РЕАКЦИЯЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

А. Б. Башов¹, С. С. Егеубаева², А. К. Башова³, А. А. Адайбекова¹, М. Ж. Жұрышов¹

¹ Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан,

² Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

³ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: потенциал, графит электроды, қалайы хлориды, поляризациялық қисық, тұз қышқылы.

Аннотация. Тұз қышқылы ерітіндісінде «Sn⁺²-Sn⁺⁴» тотығу-тотықсыздану жүйесі қатысында графит электродында электрохимиялық реакциялар потенциалдинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы зерттелді. Тұз қышқылы ерітіндісінде графит электродының циклді поляризациялық қисығынан «Sn⁺² + 2e ↔ Sn⁺⁴» қалайы иондарының қайтымды тотығу-тотықсыздану процесінің жүруін байқауға болады.