

А.Б.БАЕШОВ, А.К.ОМАРОВА, А.К.МАМЫРБЕКОВА, С.А.БАЕШОВА

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Впервые исследовано электрохимическое поведение электропроводного сера-электрода в сернокислрой среде. На основе вольтамперных исследований показано, что на электродные процессы сера-электрода существенно влияют концентрация серной кислоты в растворе, температура электролита и скорость развертки потенциала.

Исследование электрохимического поведения серы предоставляет новые научные данные о закономерностях ее окислительно-восстановительных процессов, которые можно применить на практике для получения различных соединений серы, широко используемых в современной промышленности.

Например, сульфид натрия является основным реагентом в флотационном обогащении руд, а химически чистая сера широко применяется в фармацевтической и других отраслях промышленности. В связи с этим исследование электрохимического поведения элементной серы актуально и имеет теоретическое и практическое значение.

В данной работе впервые исследовано электрохимическое поведение электропроводного компактного сера-электрода в сернокислых растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых.

Нами разработан способ получения компактного электропроводного сера-графитового электрода [2]. Графит является инертным электропроводным материалом он не участвует в электродных процессах, а сера-графитовый электрод ведет себя как сера-электрод.

В 1М сернокислром растворе на катодно-анодной циклической поляризационной кривой сера-элек-

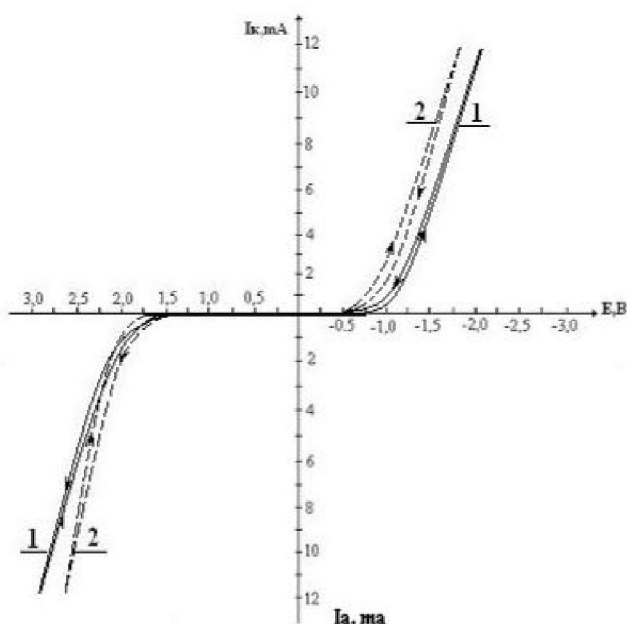


Рис.1. Катодно-анодные циклические потенциодинамические кривые сера-графитового (1) и графитового (2) электродов в 1М растворе H_2SO_4

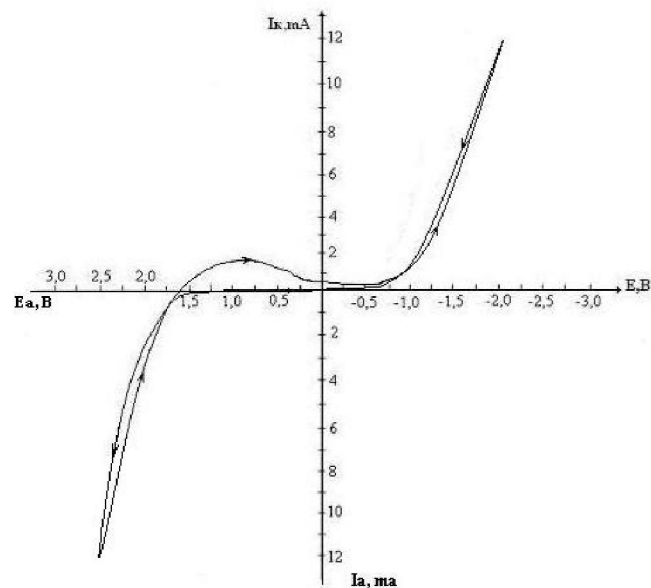


Рис.2. Анодно - катодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые электропроводного сера-электрода в 1 М растворе H_2SO_4

трода при смещении потенциала в катодном направлении на полярограмме наблюдается лишь ток выделения водорода (рис.1).

Далее при смещении потенциала из катодной в анодную область до потенциала выделения кислорода никаких токов окисления на E-1 кривой не фиксируется.

Следует отметить, что ионы водорода на графитовом электроде восстанавливаются с более низким перенапряжением, чем на сера-графитовом электроде. Кроме того, на сера-электроде при потенциале восстановления ионов водорода наблюдается совместное одновременное выделение сероводорода.

Анодное выделение кислорода при низких плотностях тока на сера-графитовом и графитовом электродах протекает практически с одинаковыми перенапряжениями, а при высоких плотностях тока – на графите окисление молекулы воды – при более низких перенапряжениях.

На рис. 2 представлены анодно-катодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые электропроводного сера-электрода в 1 М растворе H_2SO_4 .

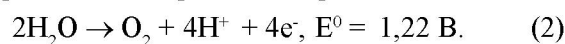
На сера-электроде до потенциала выделения кислорода ток окисления не наблюдается. Однако в результате электролиза в гальваностатических условиях было установлено, что при анодной поляри-

зации в сернокислых растворах сера-электрод окисляется с образованием сульфит-ионов по следующей реакции:

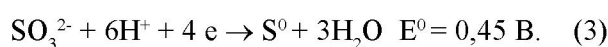


Возможно, что сера-электрод в данном случае растворяется также с окислением до сульфат-ионов, однако определить незначительное изменение концентрации сульфат-ионов в 1М сернокислом растворе трудно.

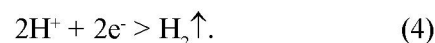
При дальнейшем смещении потенциала сера-графитового электрода в анодном направлении на полярограмме при потенциалах плюс 1,75 – плюс 2,00 В наблюдается ток окисления воды с образованием газообразного кислорода [3] по реакции



Далее при обратном смещении потенциала в катодном направлении наблюдается ток восстановления. Максимум тока фиксируется в области потенциалов плюс 1,0 и соответствует обратному восстановлению сульфит-ионов, образованных при потенциалах выделения кислорода до элементарной серы:



В области потенциалов минус 0,75 – минус 1,25 В и выше наблюдается ток выделения водорода по реакции



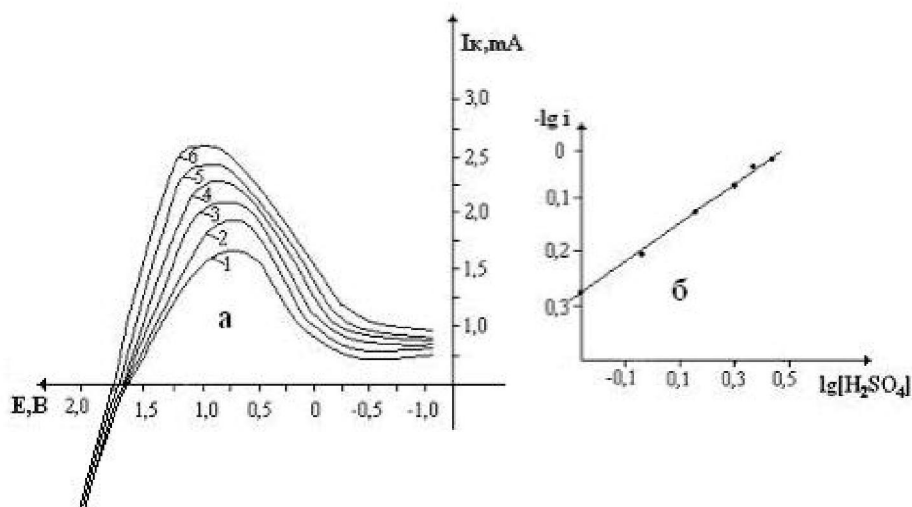
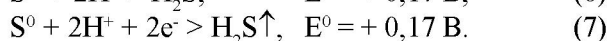
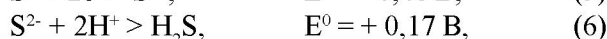


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые предварительно анодно поляризованного сера-электрода (а) и логарифмическая зависимость высоты предельного тока окисления сульфит-ионов от логарифма концентрации H_2SO_4 в растворе (б).

$C[H_2SO_4], M$: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; 6 – 3,0

При потенциале выделения водорода наблюдается запах сероводорода, что подтверждается также химическим анализом. Это позволяет констатировать, что в данном случае имеют место реакции



На рис. 3 представлены катодные потенциодинамические поляризационные кривые сера-электрода после его предварительной анодной поляризации при потенциале плюс 2,0 В в течение 1 мин при различных концентрациях серной кислоты.

Установлено, что изменение концентрации серной кислоты в растворе существенно влияет на скорость катодного восстановления анодно образовавшихся сульфит-ионов.

Повышение концентрации H_2SO_4 в электролите до 3,0 М способствует увеличению высоты катодного максимума тока восстановления (см. рис. 2, а).

На рис. 3, б приведена линейная зависимость логарифма предельного тока катодной волны окисления серы (IV) от концентрации H_2SO_4 в растворе.

На основе обработки результатов поляризационных кривых из зависимости $\lg i - \lg [H_2SO_4]$ определен порядок реакции восстановления ионов серы (IV), который соответствует значению 0,22.

На рис. 4 показаны анодно-катодные потенциодинамические поляризационные кривые предварительно анодно поляризованного сера-графитового электрода в 1 М растворе H_2SO_4 при различных скоростях развертки потенциала в интервале 5–100 мВ/с. С увеличением скорости развертки потенциала повышается высота максимума тока восстановления серы (IV).

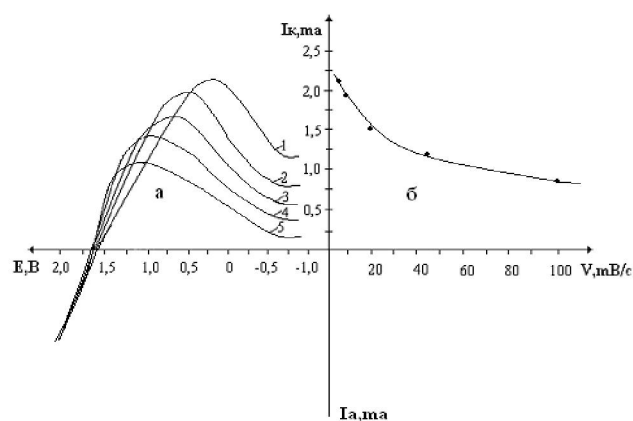


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые предварительно анодно поляризованного сера-электрода (а) и зависимость величины максимума тока восстановления сульфит-ионов от скорости развертки потенциала (б).

$V, mB/c$: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

На основании обработки поляризационных кривых по методике Галюса [4] рассчитаны число переноса α_n и коэффициент диффузии D ионов серы (IV), которые соответственно равны $\alpha_n = 0,24$, $D = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

На рис. 5 представлены результаты изучения электровосстановления серы (IV), образованной при предварительной анодной поляризации сера-электрода в зависимости от температуры электролита.

Установлено, что повышение температуры до 70°C приводит к росту величины катодного максимума тока восстановления сульфит-ионов, а также способствует смещению потенциала восстановления серы (IV) в область более отрицательных значений.

По методу Горбачева [5] проведен температурно-кинетический анализ полученных эксперимен-

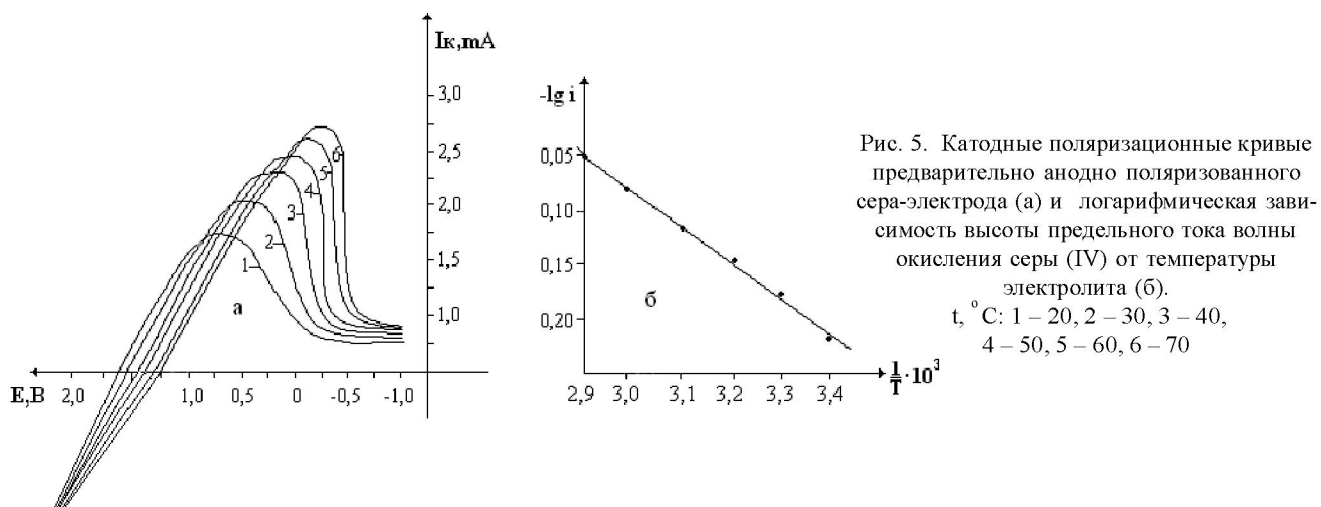


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые предварительно анодно поляризованного сера-электрода (а) и логарифмическая зависимость высоты предельного тока волны окисления серы (IV) от температуры электролита (б).
 $t, ^\circ\text{C}$: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60, 6 – 70

тальных данных. На основании полученной температурной зависимости $\lg i$ от $1/T$ по углу наклона рассчитана величина кажущейся энергии активации, соответствующая 81,57 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса восстановления сульфит-ионов в кинетическом режиме.

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое поведение электропроводного сера-электрода в сернокислой среде. На основе вольтамперных исследований показано, что на электродные процессы сера-электрода существенное влияние оказывают концентрация серной кислоты в растворе, температура электролита и скорость развертки потенциала.

Хотя на полярограмме не наблюдается тока окисления и восстановления серы, результаты циклических потенциодинамических поляризационных кривых и анализ растворов свидетельствуют о том, что продуктом катодного восстановления серы является сероводород, а анодного окисления – сульфит-ионы. На основе снятия анодно-катодных поляризационных кривых исследовано анодное окисление сульфит-ионов, являющихся продуктом анодного окисления серы до элементной серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баешов А., Жданов С.И., Тулебаев и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы: Ғылым, 1997. 160 с.
2. Баешов А., Мамырбекова А., Омарова А. и др. Способ изготовления сера-графитового электрода: Предпатент РК по заявке № 2005/03.12.1 от 09.03.05.
3. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
4. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
5. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды 4-го совещания по электрохимии. М.: Изд-во. АН СССР, 1959. С.61-71.

Резюме

Ток өткізетін күкірт электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрліхимиялық қасиеті алғаш рет зерттелген. Вольт-амперлік зерттеулер негізінде күкірт электродында жүретін үрдістерге – күкірт қышқылының концентрациясының, ерітінді температурасының және потенциал беру жылдамдығының әсерлері қарастырылған.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы
 Международный Казахско-Турецкий университет им. А. Ясави, г. Кентау Поступила 1.03.2006 г.