

УДК 541.138

Т. П. Петрова, Е. Е. Стародубец, А. М. Шапник

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ВИСМУТА В СЛАБОКИСЛЫХ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова: электрохимические процессы, электроокисление, висмут, тиосульфат-ионы, вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия.

Изучено влияние концентрации тиосульфат-ионов (0,005...0,25 М) на анодное растворение висмута в водных нитратных растворах при pH 6,0 методом линейной и циклической вольтамперометрии. На вольтамперограммах наблюдаются два анодных пика A₁ и A₂. Первый анодный пик A₁ при потенциалах E = 0,0...0,3 В обусловлен окислением тиосульфат-ионов с образованием тетрагидрат-ионов, второй пик A₂ связан с одновременным протеканием двух процессов: ионизации висмута и анодного окисления тиосульфат-ионов. Ингибирование анодного процесса, наблюдаемое после достижения потенциала пика A₂, а также слабая зависимость скорости растворения висмута от концентрации тиосульфат-ионов связаны с образованием серы, которая получается в результате полимеризации тетрагидрат-иона и дальнейшего его распада.

Key words: electrochemical processes, electrooxidation, bismuth, thiosulfate-ions, voltammetry, cyclic voltammetry.

It was studied the influence of thiosulfate-ions concentration (0,005 ... 0,25 M) on bismuth anodic dissolution in aqueous nitrate solution at pH 6,0 by linear and cyclic voltammetry. Two anodic peaks A₁ and A₂ are observed on voltammograms. The first anodic peak A₁ at potentials E = 0,0 ... 0,3 V is associated with the oxidation of thiosulfate-ions and the formation of tetrathionate-ions, the second peak A₂ – with the two passing processes at the same time: the bismuth ionization and the anodic oxidation of the thiosulfate-ions. Inhibition of anodic process after anodic peak A₂ and weak dependence of the bismuth dissolution rate from the thiosulfate-ions concentration are connected with the formation of sulfur which is obtained by tetrathionate-ions polymerization and further decay of the polymer.

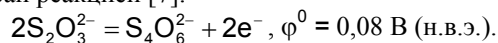
В настоящей работе изучено влияние тиосульфат-ионов на анодное растворение висмута в водных нитратных растворах в слабокислой среде pH 6,0 методом линейной и циклической вольтамперометрии.

Интерес к исследуемой системе связан с тем, что разложение тиосульфат-ионов в химических и электрохимических реакциях может сопровождаться образованием серы. Это предположение подтверждается результатами исследований [1-5], в которых электрохимическое поведение тиосульфат-ионов изучалось на Pt и Au электродах. Различные механизмы окисления тиосульфат-ионов на платиновом электроде предложены в работах [2, 3].

При записи вольтамперограмм использовали потенциостат IPC-Pro MF и персональный компьютер. Все электрохимические исследования проводили с использованием трехэлектродной ячейки с разделенным катодным и анодным пространствами. Вольтамперограммы снимали на поликристаллическом висмутовом электроде, который представлял собой запрессованный в тефлон цилиндр из висмута марки Bi00 с рабочей поверхностью 0,28 см². Подготовка рабочего электрода к электрохимическим измерениям описана в [6]. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, относительно которого приведены электродные потенциалы в статье. Электрохимические исследования проводили в естественно аэрируемых растворах при температуре 20 ± 0,2 °С.

Растворы готовили на бидистиллированной воде, используя реактивы: тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ ("ч.д.а."), перекристаллизованный NaNO₃ ("ч.д.а."). Кислотность растворов доводили до требуемого значения pH 6,0, используя растворы HNO₃ (фиксанал) и NaOH ("х.ч."), на приборе pH-150M со стеклянным электродом ЭС-10601/7 с точностью ±0,05 единиц pH.

На рис. 1 приведены анодные вольтамперограммы растворов с различной концентрацией тиосульфата натрия на фоне нитрата натрия при pH 6,0. В растворе 0,5 М нитрата натрия скорость растворения висмута, начиная от стационарного потенциала и до 0,25 В, близка к нулю (рис. 1, кривая 1). При дальнейшей анодной поляризации скорость растворения висмута резко возрастает. Введение в раствор 0,005...0,05 М Na₂S₂O₃ не приводит к заметному изменению скорости анодного процесса в области потенциалов до 0,3 В. Увеличение концентрации тиосульфата натрия до 0,1 М приводит к тому, что скорость анодного процесса при E > 0,0 В начинает возрастать, и на вольтамперограмме возникают предволна и предельный ток (кривая 5); при концентрации 0,25 М Na₂S₂O₃ ток предволны увеличивается, и появляется анодный пик тока A₁ (кривая 6). Зависимость тока предволны от концентрации тиосульфат-ионов указывает на его участие в анодном процессе, который может быть описан реакцией [7]:



Стандартный потенциал этой реакции близок к области потенциалов предволны.

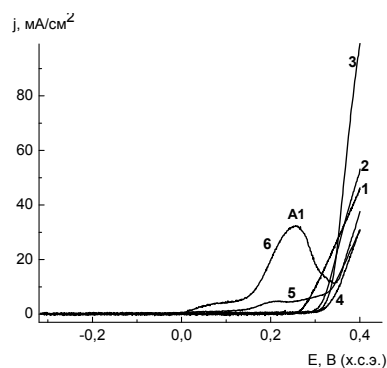


Рис. 1 – Анодные вольтамперограммы висмутового электрода. Состав раствора: NaNO_3 – 0,5 М; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (М): 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,05; 5 – 0,1; 6 – 0,25. $V = 0,05$ В/с

При расширении амплитуды сканирования потенциала в анодную сторону (рис. 2) скорость растворения висмута в растворе фона монотонно возрастает (рис. 2, кривая 1). В присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на вольтамперной кривой появляется второй анодный пик A_2 , который, по-видимому, связан с одновременным протеканием двух процессов: ионизации висмута и анодного окисления тиосульфат-ионов. После тока пика наблюдается ингибирование анодного процесса. Этот факт и слабая зависимость скорости растворения висмута от концентрации тиосульфат-ионов (рис. 2, кривые 2-5) могут указывать на образование продукта, который, покрывая поверхность электрода, препятствует дальнейшему протеканию электродного процесса.

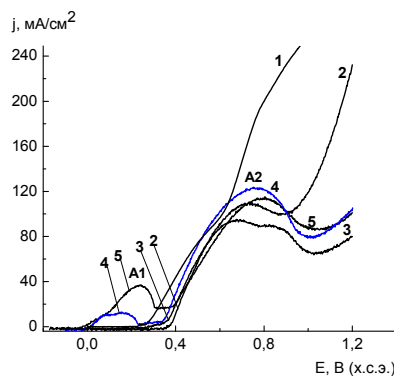
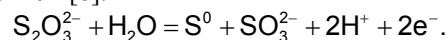


Рис. 2 – Анодные вольтамперограммы висмутового электрода. Состав раствора: NaNO_3 – 0,5 М; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (М): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,25. $V = 0,05$ В/с

Для доказательства этого предположения были сняты циклические вольтамперограммы ЦВА (рис. 3). На первом цикле, начиная с $E > 0,35$ В, скорость анодного процесса значительно возрастает. После достижения тока пика скорость процесса уменьшается, затем вновь возрастает при $E > 0,8$ В. При обратном сканировании потенциала наблюдается гистерезис. На втором цикле скорость процесса уменьшается как при прямом, так и обратном сканировании, например, при потенциале $E \approx 0,60$ В ток анодного процесса при сканировании в анодном направлении уменьшается в два раза.

Этот эксперимент подтверждает, что образующийся на первом цикле продукт электролиза блокирует поверхность электрода и вызывает ингибирование процесса. Одним из продуктов анодного окисления тиосульфата, приводящих к ингибированию, может быть сера, которая образуется в соответствии с уравнением [8]:



Наблюдаемый эффект ингибирования обсуждался при исследовании окисления золота в растворах, содержащих 0,01 М [5] и 0,1 М тиосульфата натрия [8]. В работе [5] было показано, что тиосульфат-ион разлагается на поверхности золотого электрода в отсутствие внешнего тока. Кроме того при циклировании потенциала в области 0...0,65 В тиосульфат-ион окисляется с образованием серы, которая замещает другие адсорбированные частицы до тех пор, пока электрод полностью не покрывается элементарной серой, что и приводит к резкому уменьшению скорости электродного процесса. Доказательство образования элементарной серы было получено методом поверхностной Рамановской спектроскопии [9] при исследовании 0,1 М раствора тиосульфата натрия (рН 9,2), подвергнутого поляризации в течение 72 часов при $E = 0,5$ В. В спектре раствора после поляризации присутствуют только полосы поглощения от элементарной серы и остатков тиосульфат-ионов, а также полоса при 983 см^{-1} , которая была отнесена сульфат-иону.

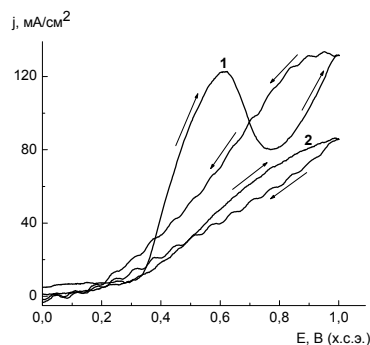
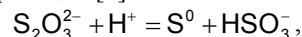


Рис. 3 – Циклические вольтамперограммы висмутового электрода. Состав раствора, (М): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 0,01; NaNO_3 – 0,5. 1 – первый цикл, 2 – второй цикл. $V = 0,05$ В/с

Появление серы на поверхности электрода может быть также связано с протеканием другой химической реакции [8]:

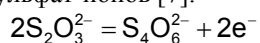


которая становится возможной благодаря подкислению приэлектродного слоя в результате протекания электродного процесса. Результаты расчета рН в приэлектродной зоне при электроокислении нейтральных тиосульфатных растворов на золотом электроде [8] показали, что даже при небольшой плотности анодного тока 10^{-5} А/см^2 рН приэлектродного слоя уменьшается примерно до 5,0, и создаются условия для протекания выше приведенной реакции.

Таким образом, имеющиеся литературные данные подтверждают участие серы в ингибировании анодного процесса.

Кроме того, в ходе дальнейшего эксперимента наблюдались следующие явления: на втором цикле сканирования потенциала (рис. 3) визуальное отмечено появление движущегося белого «облачка» от поверхности электрода в глубь раствора, которое, очевидно, является коллоидной серой. Также по окончании двухкратного циклирования потенциала висмутового электрода на дне электролитической ячейки был обнаружен коричневый коллоидный осадок. Рассмотрим возможные гипотезы для объяснения этих визуальных наблюдаемых экспериментальных фактов.

Появление золя серы позволяет предположить, что, наряду с анодной реакцией образования элементарной серы, возможна и реакция с участием тиосульфат-ионов [7]:



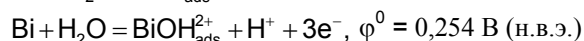
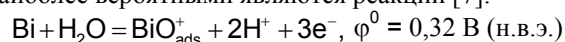
Образование тетраатионат-иона на золотом электроде в отсутствие внешнего тока в растворе тиосульфата натрия было показано при использовании поверхностной Рамановской спектроскопии [9]. Рамановские спектры содержат полосы при 445 и 999 см^{-1} , относящиеся к $\nu(\text{S-S})$ и $\nu(\text{S-O})$ и свидетельствующие об адсорбции тиосульфат-ионов на поверхности золота. Кроме того, в спектре имеются полосы при 378 и 1033 см^{-1} , которые указывают на образование полиатионатов с более длинной цепью, чем тетраатионаты, которые также присутствуют на золотом электроде. При облучении лазером поверхности золотого электрода, выдержанного в растворе тиосульфата натрия при $E \geq 0,4$ В, авторы наблюдали коллоидные частицы, движущиеся от поверхности электрода. Описываемый эффект очень сходен с эффектом, зафиксированным нами на висмутовом электроде. Из Рамановских спектров был сделан вывод, что при потенциалах $E \geq 0,4$ В формируются длинные полиатионовые цепи, которые легко распадаются с образованием золя серы.

В более ранней работе [10] методом препаративного электролиза, проведенного на Pt и Pb электродах с использованием слабокислого раствора тиосульфата натрия в электролизере с разделенными катодным и анодным пространствами, было установлено, что в анодном пространстве образуется осадок, представляющий собой смесь серы и полиатионатов.

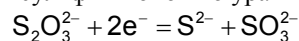
Анализируя результаты цитируемых работ и полученные нами экспериментальные данные, можно сделать вывод, что наблюдаемый нами коллоидный осадок серы формируется в результате окисления тиосульфат-ионов до тетраатионат-ионов, последующей их полимеризации и дальнейшего распада полимера.

Образовавшийся коричневый коллоидный осадок, по-видимому, является сульфидом висмута. Известно, что сульфид висмута существует как в виде аморфного коричневого порошка, так и в виде серовато-черных ромбоэдрических кристаллов [11]. Рассмотрим один из возможных механизмов

образования сульфида висмута. В ионизации висмута могут принимать участие анионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и NO_3^- , а также молекулы воды. Хемосорбции анионов на поверхности висмутового электрода способствует его положительный заряд, так как потенциал нулевого заряда висмута равен $-0,4$ В (н.в.э.) [12]. Нитрат-ионы характеризуются низкой адсорбируемостью на висмуте, сравнимой с адсорбцией фторид-ионов [13], и очевидно не участвуют в ионизации висмута. Тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, адсорбируясь на поверхности электрода, может быть либо монодентатным лигандом и координироваться через атом серы с поверхностными атомами висмута, либо бидентатным лигандом, образующим помимо связи Bi-O слабую связь Bi-S . На поверхности висмута, наряду с относительно слабо связанной с поверхностью водой, существуют и хемосорбированные молекулы воды, обращенные атомом кислорода к поверхности металла [14]. При развертке потенциала в анодном направлении на поверхности висмута с участием молекул воды, наиболее вероятными являются реакции [7]:



Образовавшиеся на поверхности оксо- и гидроксопроизводные висмута, по-видимому, не являются конечными продуктами анодного процесса, так как при сканировании потенциала в катодном направлении тиосульфат-ионы, содержащиеся в растворе, могут восстанавливаться до сульфид- и сульфит-ионов по уравнению [15]:



Сульфид-ионы, взаимодействуя с ионами висмута (III), образуют сульфид висмута. Произведение растворимости Bi_2S_3 является чрезвычайно малой величиной, $\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-97}$ [16], и поэтому достаточно следовых количеств сульфид-ионов в растворе для образования коллоидного осадка сульфида висмута.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. При анодной поляризации висмутового электрода в слабокислых тиосульфатных растворах в области потенциалов $E = 0,0 \dots 1,0$ В наблюдаются два анодных пика A_1 и A_2 . Первый анодный пик A_1 при потенциалах $E = 0,0 \dots 0,3$ В обусловлен окислением тиосульфат-ионов с образованием тетраатионат-ионов, второй пик A_2 может быть связан с одновременным протеканием двух процессов: ионизации висмута и анодного окисления тиосульфат-ионов.

2. Ингибирование анодного процесса, наблюдаемое после достижения потенциала пика A_2 , слабая зависимость скорости растворения висмута от концентрации тиосульфат-ионов, а также ЦВА, полученные при двухкратном циклировании потенциала, указывают на образование продукта, препятствующего дальнейшему протеканию электродного процесса. Совокупность перечисленных факторов, а также визуальное наблюдение белого «облачка» у поверхности

висмутитового электрода позволяют предположить образование коллоидной серы, которая возникает в результате полимеризации тетратионат-ионов и дальнейшего распада полимера.

3. При двухкратном циклировании потенциала висмутитового электрода появление коричневого коллоидного осадка на дне электрохимической ячейке связано с образованием сульфида висмута.

Литература

1. G. Senanayake, *Hydrometallurgy*, **77**, 287-293 (2005);
2. B.G. Pollet, J.P. Lorimer, J.-Y. Hihn, *Ultrasonics Sonochemistry*, **9**, 267-274 (2002);
3. T. Loucka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 20-30 (1998);
4. T. Loucka, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **65**, 1-8 (2000);
5. A.M. Pedraza, I. Villegas, P.L. Freund, *J. Electroanal. Chem.*, **250**, 443-449 (1988);
6. Т.П. Петрова, Е.Е. Стародубец, А.М. Шапник, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 8, 266-270 (2013);
7. Я.И. Турьян, *Окислительно-восстановительные реакции потенциалы в аналитической химии*. Химия, Москва, 1989. 243 с.;
8. Р.Ю. Бек, О.Н. Шевцова, *Электрохимия*, **46**, 5, 616-622 (2010);
9. R. Woods, G.A. Hope, K.M. Watling, M.I. Jeffrey, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 7, D 105-D113 (2006);
10. В.Ф. Павличенко, В.Р. Исламгулова, Ю.Д.Смирнов, Э.Н. Шитова, А.П. Томилов, *Журнал прикладной химии*, **66**, 8, 1698-1702 (1993);
11. Р. Рипан, И.Четяну. *Неорганическая химия. Химия металлов*. Мир, Москва, Т.1. 1971. 525 с.;
12. У.В. Пальм, В.Э. Паст, Р.Я. Пуллерите, *Электрохимия*, **2**, 5, 604-606 (1966);
13. К. К. Кольк, М. А. Сальве, У. В. Пальм, *Электрохимия*, **8**, 10, 1533-1566 (1972);
14. У. В. Пальм, Ю. И. Эрлих, Т. Э. Эрлих, *Электрохимия*, **10**, 8, 1180-1184 (1974);
15. Н.А. Шваб, В.Д. Литовченко, Л.М. Рудковская, *Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии*, **80**, 11, 1826-1829 (2007);
16. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. Химия, Москва, 1971. 456 с.

© **Т. П. Петрова** - канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии КНИТ У, tpetrova45@inbox.ru; **Е. Е. Стародубец** - канд. хим. наук, доцент той же кафедры, estarodubets@yandex.ru; **А. М. Шапник** - канд. хим. наук, инженер той же кафедры, manushya@inbox.ru.

© **T. P. Petrova** - PhD (Chemistry), Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Kazan National Research Technological University, tpetrova45@inbox.ru; **E. E. Starodubets** - PhD (Chemistry), Associate Professor of the same Department, estarodubets@yandex.ru; **A. M. Shapnik** - PhD (Chemistry), engineer of the same Department, manushya@inbox.ru.