

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

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ВИСМУТОВОМ И ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТИОЦИАНАТ-ИОНЫ

Ключевые слова: анодное растворение, висмут, платина, тиоцианат-ионы, циклическая вольтамперометрия.

Установлено, что концентрация тиоцианат-ионов влияет на анодное растворение висмута в растворе 0,5 М H₂SO₄. При C(SCN⁻) = 0,005...0,01 М на ЦВА фиксируются анодный пик, величина которого слабо зависит от концентрации SCN⁻-ионов, и минимум тока при E = 0,2...0,3 В, обусловленный адсорбцией тиоцианат-ионов и их деструкцией. При C(SCN⁻) > 0,25 М на ЦВА висмута появляется второй анодный пик, что является следствием протекания двух параллельных реакций: окисления SCN⁻-ионов и растворения электрода с образованием тиоцианатных комплексов висмута (III). На платиновом электроде добавка SCN⁻-ионов полностью ингибирует процессы, протекающих в растворе чистой серной кислоты, и волна окисления появляется только при E > 0,6 В.

Key words: anodic dissolution, bismuth, platinum, complex, thiocyanate-ions, cyclic voltammetry.

Influence of thiocyanate ions concentration on the anode dissolution of bismuth in 0,5 M sulphuric acid solution was established. At C(SCN⁻) = 0,005...0,01 M the size of anode peak poorly depends on the concentration of ions and in the field of potentials 0,2...0,3 V the current minimum caused by thiocyanate ions adsorption and destruction is observed. At C(SCN⁻) > 0,25 M the second anode peak appears that is a consequence of two parallel reactions: oxidations of SCN⁻-ions and electrode dissolution with formation of thiocyanate complexes of bismuth (III). On platinum electrode, presence of SCN⁻-ions leads to full inhibition of all processes proceeding in solution of pure sulphuric acid, and to appearance of the wave of ions oxidation at E > 0,6 V

Электрохимические исследования водных и неводных систем, содержащих тиоцианат-ионы, проводятся по нескольким направлениям, что связано с широкими возможностями использования этих систем при проведении электрохимического синтеза, изучении растворения металлов, а также с тем, что тиоцианат-ионы по ряду параметров, в частности, по специфике строения и свойствам, являются удобной моделью для изучения различных физико-химических процессов.

Тиоцианирование ароматических и гетероароматических соединений является одной из наиболее важных реакций в органическом синтезе [1-3]. В качестве электрофильного реагента при синтезе тиоцианосоединений используют тиоцианоген (SCN)₂ [3]. Он может быть синтезирован как при электрохимическом окислении тиоцианат-ионов, так и при их химическом окислении с использованием различных соединений, таких как хлор, бром [3], (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ [4] и др. [5]. Электрохимический метод получения (SCN)₂ является более приемлемым по сравнению с химическим, который сопровождается образованием промежуточных соединений и низким выходом основного продукта. Ряд исследований электроокисления тиоцианат-ионов выполнено на платиновом электроде [6-8].

Благодаря простому электронному строению тиоцианат-ион используется при спектроскопическом изучении адсорбции на различных металлах [9-11].

Тиоцианат-ионы относят к псевдогалогенидам, которые, как известно, способствуют разрушению формирующихся на поверхности металлов пассивных пленок. Поэтому тиоцианат-ионы часто используют при изучении условий

образования и растворения тонких поверхностных пленок в процессе анодного окисления металлов [12-14]. Так, в боратном буферном растворе разрушение пассивной медной пленки, приводящее к резкому росту анодного тока, наблюдается при концентрации тиоцианат-ионов 0,2 М и связано с формированием комплексов Cu(SCN)₃⁻, Cu(SCN)₃²⁻ [12, 13]. Более того, как считают авторы, комплекс Cu(SCN)₃⁻ может трансформироваться в CuSCN_(т) и (SCN)₂ согласно уравнению:



и далее:



Влияние малых количеств (0,005...0,02 М) тиоцианат-ионов на анодное поведение меди и железа в боратном буферном растворе (рН 8,4) исследовано в [14] с использованием методов циклической вольтамперометрии, лазерной Рамановской спектроскопии и фотоэлектрохимического метода. Было установлено, что тиоцианат-ионы вызывают разрушение пассивной пленки, формирующейся на поверхности железа.

Некоторые исследователи рассматривают тиоцианаты как перспективный реагент для электролитов гальванических производств [15] и технологических схем извлечения металлов, в частности серебра и золота [16-17]. Так, при изучении анодного растворения серебра [16] в растворах, содержащих тиосемикарбазид и тиоцианат-ионы, обнаружен синергетический эффект, который обусловлен образованием более стабильных разнолигандных комплексов серебра, сочетающих большую растворимость и большую

адсорбционную способность компонентов на поверхности металла. Увеличение скорости растворения золота при добавлении тиоцианат-ионов в тиокарбамидные растворы также, по мнению авторов [17], связано с формированием разнолигандных комплексов состава $[Au(Tu)_2]SCN$, где Tu – тиокарбамид.

Цель настоящей работы – используя метод циклической вольтамперометрии, установить влияние тиоцианат-ионов широкого интервала концентраций (0,005...0,5 М) на анодное растворение висмута, исследовать анодное окисление тиоцианат-ионов на платиновом электроде и сопоставить полученные экспериментальные результаты с имеющимися литературными данными [6-8].

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали на потенциостате IPC-ProMF в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами на поликристаллическом висмутовом и дисковом платиновом электродах при скорости развертки потенциала $V = 0,05$ В/с. В качестве записывающего устройства использовали персональный компьютер типа IBM-PC. Висмутовый электрод представлял собой запрессованный в тефлон цилиндр из висмута марки Bi00 с рабочей поверхностью $0,28$ см². Перед каждым опытом висмутовый электрод механически полировали, обезжировали и промывали бидистиллированной водой; платиновый электрод с геометрической поверхностью $0,25$ см² обезжировали венской известью и многократно промывали бидистиллированной водой. Исследуемые растворы готовили на основе серной кислоты марки «ч.д.а.». Тиоцианат калия марки ("ч.д.а.") перекристаллизовывали из водного раствора. Электрохимические исследования проводили в естественно аэрируемых растворах. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, относительно которого и приведены все потенциалы в статье. Исследования выполнены при температуре 293 К.

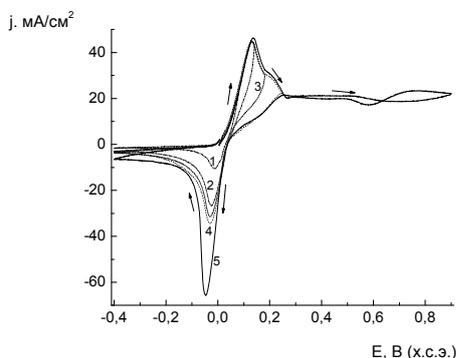


Рис. 1 – Циклические вольтамперограммы висмутового электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , снятые при различном граничном анодном потенциале, В: 0,080 (1), 0,140 (2), 0,180 (3), 0,250 (4), 0,900 (5)

На рис. 1 показаны циклические вольтамперограммы, записанные в растворе серной кислоты. Потенциал сканировали от стационарного значения $E_{ст.а.}$ сначала в анодном направлении до определенного изменяемого граничного потенциала (0,06...0,9 В), затем в катодном направлении. Как видно из рис. 1, висмутовый электрод активно растворяется от $E_{ст.а.}$ до потенциала пика ($E = 0,12$ В). В этой области потенциалов, как было показано ранее [18], скорость растворения металла возрастает с увеличением концентрации сульфат-ионов, благодаря их адсорбции и образованию промежуточного поверхностного комплекса, который облегчает ионизацию висмутового электрода.

Возникновение пика и последующее резкое уменьшение скорости анодного процесса может быть связано с протеканием реакции:



для которой $\phi^0 = 0,376$ В (н.в.э.) [19], а равновесный потенциал определяется соотношением:

$$\phi = 0,376 - 0,059 \text{ рН},$$

и, с учетом значения рН раствора 0,5 М H_2SO_4 , составляет 0,156 В (х.с.э.). Это значение близко к области потенциалов тока пика.

Достигнув минимального значения, скорость анодного растворения висмута изменяется незначительно в широкой области потенциалов. Примерно постоянная величина анодного тока указывает на утолщение и распространение оксидной пленки висмута по всей поверхности электрода.

При обратном сканировании потенциала на катодной ветви наблюдается один пиковый ток, величина которого возрастает по мере увеличения граничного анодного потенциала. Катодный потенциал пика, равный $-0,030...-0,050$ В, соответствует потенциалу пика, наблюдаемому при катодном восстановлении комплексов висмута (III) на сульфатном фоне. Это позволяет сделать вывод, что адсорбирующиеся на поверхности электрода сульфат-ионы образуют поверхностные комплексы (например, моносulfатные комплексы висмута (III)), которые являются либо окончательным продуктом растворения, либо трансформируются в объеме раствора в комплексы с большим координационным числом по иону SO_4^{2-} .

В присутствии 0,1 М тиоцианат-ионов в растворе 0,5 М серной кислоты (рис. 2) ток анодного пика возрастает. При $E \approx 0,25$ В на вольтамперограмме появляется минимум, после которого анодный ток монотонно возрастает и при $E = 0,9$ В достигает величины большей, чем ток, наблюдаемый в растворе чистой серной кислоты. При обратном сканировании потенциала на ЦВА регистрируется катодный пик, величина которого при добавлении тиоцианат-ионов значительно возрастает по сравнению с величиной аналогичного пика вольтамперограммы раствора серной кислоты, что свидетельствует об увеличении объемной концентрации ионов висмута (III) и, как следствие,

на участие SCN^- -ионов в растворении висмута. Можно предположить, что тиоцианат-ионы, вытесняя из адсорбционного слоя сульфат-ионы, образуют с атомами висмута поверхностные комплексы, которые в результате ионизации диффундируют в объем раствора. Тиоцианатные комплексы $\text{Bi}(\text{III})$ имеют желтую окраску и, очевидно, что при их накоплении раствор должен окраситься в желтый цвет. Однако визуальные наблюдения показывают, что исследуемый раствор остается бесцветным. Это, по-видимому, связано с близкими значениями констант устойчивости сульфатных и тиоцианатных комплексов висмута [20,21] и значительным избытком сульфат-ионов в растворе по сравнению с SCN^- -ионами. В растворе тиоцианат-ионы в комплексах висмута (III) замещаются сульфат-ионами, и образуются бесцветные сульфатные комплексы

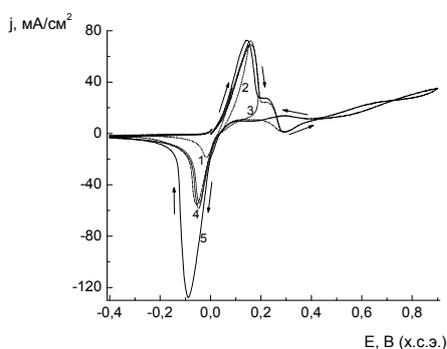


Рис. 2 – Циклические вольтамперограммы висмутового электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , 0,1 М KSCN , снятые при различном граничном анодном потенциале, В: 0,085 (1); 0,150 (2); 0,190 (3); 0,290 (4); 0,900 (5)

Влияние тиоцианат-ионов на скорость электродного процесса в области активного растворения висмута было исследовано в работе [22], где установлено, что с ростом концентрации тиоцианат-ионов от 0,001 М до 0,01 М скорость процесса возрастает, а при большем содержании SCN^- -ионов в растворе скорость процесса уменьшается. Из вольтамперных кривых, снятых при скорости развертки потенциала $V = 0,002$ В/с, определен порядок анодной реакции по тиоцианат-иону при постоянном значении потенциала $E = +0,1$ В, который равен 0,4. Дробная величина порядка реакции объяснена конкурентной адсорбцией молекул воды [23] и тиоцианат-ионов [24] на поверхности висмутового электрода, вследствие чего параллельно протекают реакции анодного растворения висмута с участием двух видов адсорбированных частиц.

Для выявления влияния концентрации SCN^- -ионов на величину тока анодного пика были записаны циклические вольтамперограммы при различной скорости развертки потенциала V в растворах с разной концентрацией тиоцианат-ионов. Значения токов пика j приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения токов анодного пика j в растворах с различной концентрацией тиоцианат-ионов при изменении скорости развертки потенциала V

C(KSCN), М	V, В/с			
	0,02	0,05	0,1	0,2
0	-	53	-	-
0,005	53	84	104	143
0,01	59	84	113	144
0,05	52	75	100	132
0,5	74	105	132	170

Из таблицы 1 видно, что заметное возрастание тока пика наблюдается при добавлении 0,005 М тиоцианата калия в раствор 0,5 М серной кислоты ($V = 0,05$ В/с). При дальнейшем увеличении концентрации тиоцианат-ионов в десять раз величина пикового тока практически не изменяется, а при $C(\text{KSCN}) = 0,5$ М она вновь возрастает.

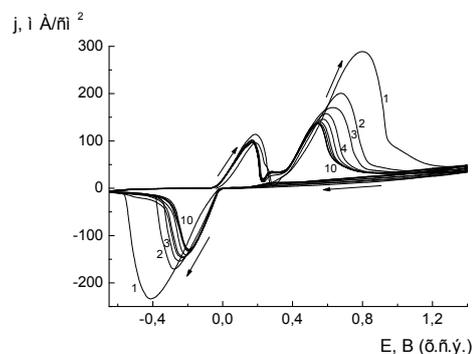


Рис. 3 – Вольтамперограммы многократного циклирования ($n = 1-10$) висмутового электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , 0,5 М KSCN

Как уже было отмечено (рис. 1 и 2), профили ЦВА чистого раствора серной кислоты и раствора, содержащего 0,1 М SCN^- -ионов, отличаются, главным образом, появлением минимума тока при $E > 0,2$ В. Для растворов, в которых концентрация тиоцианат-ионов более 0,25 М, профиль анодной ветви циклической вольтамперограммы принципиально меняется. Так, на ЦВА раствора, содержащего 0,5 М H_2SO_4 и 0,5 М KSCN регистрируется две волны окисления (рис. 3). На первом цикле ток второй волны превышает ток первой волны почти в два раза. По мере увеличения циклов сканирования потенциала величина второй анодной волны уменьшается, и на десятом цикле значение тока второй волны приближается к значению тока первой волны. Можно предположить, что на первом цикле значительный рост скорости анодного процесса в области потенциалов второй волны обусловлен протеканием двух реакций: растворения металла с образованием тиоцианатных комплексов висмута (III) и окисления тиоцианат-ионов. Падение анодного тока второй волны с увеличением числа

регистрируемых циклов связано с уменьшением концентрации SCN^- -ионов в приэлектродной зоне и снижением скорости анодного окисления тиоцианат-ионов.

Для понимания процессов, протекающих на висмутовом электроде, были записаны ЦВА на платиновом электроде. Потенциал сканировали, начиная от стационарного, сначала в анодном направлении до значения 1,2 В, затем – в катодном направлении до -0,2 В. На ЦВА раствора 0,5 М H_2SO_4 наблюдаются характеристические пики адсорбции водорода в катодной области потенциалов и окисления адсорбированного водорода в анодной области. В широком интервале потенциалов (0,6...1,2 В) регистрируется плечо, для которого величина тока остается практически постоянной $j = 0,1 \text{ mA/cm}^2$. При обратной развертке потенциала при $E \sim 0,5 \text{ В}$ наблюдается катодный пик с $j = 0,2 \text{ mA/cm}^2$. Полученный нами профиль ЦВА раствора серной кислоты на платиновом электроде не отличается от ЦВА, приведенной в литературе [6]. Согласно [6,7], появление плеча в анодной области потенциалов связано с окислением платины и образованием оксида PtO , восстановление которого приводит к возникновению катодного пика при $E \sim 0,5 \text{ В}$.

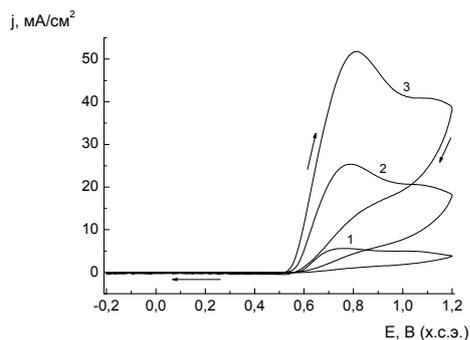
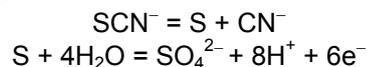


Рис. 4 – Циклические вольтамперограммы платинового электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 при различной концентрации KSCN , М: 0,01 (1) 0,05 (2); 0,1 (3)

Введение $1 \cdot 10^{-3}$ М тиоцианата калия в раствор серной кислоты приводит к полному ингибированию процессов адсорбции водорода, окисления адсорбированного водорода, образования оксида платины и появлению новой волны окисления тиоцианат-ионов, ток которой возрастает с увеличением концентрации KSCN (рис. 4). Наблюдаемая форма анодной ветви ЦВА, по-видимому, связана с протеканием двух различных процессов. Согласно данным работы [6], первая анодная волна связана с окислением тиоцианат-ионов, диффундируемых из объема раствора и слабо адсорбирующихся на поверхности платины. В области потенциалов второй волны при $E > 0,9 \text{ В}$ окисляются как слабо, так и сильно связанные с поверхностью электрода тиоцианат-ионы из объема раствора, причем сильно адсорбированные SCN^- -ионы окисляются до сульфат-ионов. Для

подтверждения возможности окисления SCN^- -ионов из сильно адсорбированного состояния были сняты ЦВА раствора серной кислоты. Платиновый электрод перед записью ЦВА выдерживали 5, 10 и 30 мин в растворе 0,1 М KSCN , промывали бидистиллированной водой и помещали в электрохимическую ячейку. Обнаружено, что во всех случаях окисление тиоцианат-ионов начинается при потенциалах более 0,8 В, тогда как окисление SCN^- -ионов из объема раствора начинается при $E > 0,6 \text{ В}$ (рис. 4). Известно, что окисление специфически адсорбированных частиц протекает при более анодных потенциалах благодаря их стабилизации на электродной поверхности [25]. Таким образом, полученные экспериментальные результаты на платиновом электроде хорошо согласуются с данными, представленными в работе [6].

Несколько иной подход к объяснению анодного окисления SCN^- -ионов на платиновом электроде дан в работе [7]. Как отмечают авторы, определяющим фактором в электродном процессе окисления SCN^- -ионов является образование адсорбированной серы. Тиоцианат-ион, адсорбируясь на поверхности платинового электрода, образует прочную связь с поверхностными атомами платины. В результате разрыва связи S-C образуются цианид-ионы и адсорбированная сера, которая окисляется до сульфат-иона:



Авторы не исключают возможности одновременного протекания нескольких параллельных реакций с участием адсорбированной серы. На существование адсорбированной серы в определенной области потенциалов указывает также диаграмма потенциал-pH для системы $\text{HSCN-H}_2\text{O}$ [7].

Предложенная схема процесса окисления тиоцианат-ионов на платиновом электроде в растворе серной кислоты потенциально может быть использована при объяснении анодных процессов, протекающих на висмутовом электроде. По существу приведенные объяснения не противоречат выводам, сделанным в работе [22], в частности, о деструкции SCN^- -ионов и об участии серы в анодном процессе растворения висмута.

Основываясь на литературных данных и полученных нами экспериментальных результатах, можно предположить, что наблюдаемый минимум тока на анодной ветви ЦВА висмута в области потенциалов 0,2...0,3 В в растворах, содержащих тиоцианат-ионы (рис.2), возникает за счет частичной блокировки поверхности висмута серой, образующейся в результате деструкции SCN^- -ионов. Вторая анодная волна при $E > 0,4$ (рис.3) является результатом протекания двух параллельных реакций: реакции окисления тиоцианат-ионов и анодного растворения висмута с образованием тиоцианатных комплексов висмута (III). На образование тиоцианатных комплексов

указывают два фактора: 1) раствор приобретает характерный желтый цвет; 2) катодный ток пика уменьшается при многократном циклировании, что свидетельствует о восстановлении из объема раствора продуктов анодного окисления висмута [26]. Кроме того, при цитировании работы [12] отмечалось, что разрушение пассивной медной пленки, приводящее к резкому росту анодного тока, связано также с формированием тиоцианатных комплексов $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$ и $\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$. Таким образом, проявляется некоторая общая тенденция влияния тиоцианат-ионов на анодное растворение металлов.

Полученные в работе экспериментальные результаты и анализ литературных данных позволяют сделать следующие выводы:

1. На ЦВА анодного растворения висмута в растворе серной кислоты, содержащей тиоцианат-ионы (0,005...0,01 М), появление минимума в области потенциалов 0,2...0,3 В связано с адсорбцией тиоцианат-ионов и их деструкцией.
2. Вторая анодная волна на ЦВА при $E > 0,4$ В и концентрации тиоцианат-ионов более 0,25 М обусловлена протеканием двух параллельных реакций: окисления тиоцианат-ионов и растворения электрода с образованием тиоцианатных комплексов висмута (III).
3. Тиоцианат-ионы приводят к полному ингибированию процессов, протекающих на платиновом электроде в растворе серной кислоты: адсорбции водорода, окисления адсорбированного водорода, образования оксида платины и появлению новой волны окисления тиоцианат-ионов при $E > 0,6$ В.
4. Окисление адсорбированного тиоцианат-иона на платиновом электроде в растворе серной кислоты начинается при потенциалах положительнее 0,8 В.

Литература

1. G.Wu, Q. Liu, Y. Shen, W. Wu, L.Wu, *Tetrahedron Letters*, **46**, 5831-5834 (2005);
2. J.S Yadav, B.V.S. Reddy, S. Shubashree, K. Sadashiv, *Tetrahedron Letters*, **45**, 2951-2954 (2004);
3. R.G. Guy, S. Patai, *The chemistry of cyanates and their thio derivatives. Part 2*. Wiley, New York, 1977. 1319 p.;

4. V. Nair, T.G. George, L.G. Nair, S.B. Panicker, *Tetrahedron Letters*, **40**, 1195-1196 (1999);
5. G. Palmisano, E. Brenna, B. Danieli, G. Lesma, B. Vodopivec, G. Fiori, *Tetrahedron Letters*, **31**, 7229-7232 (1990);
6. P. Krishnan, *J. Solid State Electrochem.*, **11**, 1327-1334 (2007);
7. T. Loueka, P. Janos, *Electrochim. Acta*, **41**, 405-410 (1996);
8. M. Kaderavec, I. Paseka, // *Electrochim. Acta*, **34**, 121-126 (1989);
9. M. Bron, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.*, **385**, 105-113 (1995);
10. D.B. Parry, J.M. Harris, K. Ashley, *Langmuir*, **6**, 209-217 (1990);
11. M. Bron, R. Holze, *Electrochim. Acta*, **45**, 1121-1126 (1999);
12. M.G. Figueroa, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **31**, 671-680 (1986);
13. M.G. Figueroa, M.F.L. De Mele, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, **32**, 231-238 (1987);
14. C.A. Melendres, T.J. O'Leary, J. Solis, *Electrochim. Acta*, **36**, 505-511 (1991);
15. А.В. Балмасов, Е.Е. Королева, С.А. Лилин, *Защита металлов*, **41**, 4, 386-389 (2005);
16. Л.Ф. Козин, Б.И. Данильцев, *Защита металлов*, **41**, 4, 372-380 (2005);
17. Y. Xiyun, S.M. Moats, J.D. Miller, *Electrochim. Acta*, **55**, 3643-3649 (2010);
18. Т.П. Петрова, А.М. Шапник, Л.Р. Сафина, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **2** (Ч. II), 51-56 (2005);
19. Я.И. Турьян, *Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии*. Химия, Москва, 1989. 243 с.;
20. К.Б. Яцимирский, *Константы нестойкости комплексных соединений*. Изд. АН СССР, Москва, 1959. 121с.;
21. В.А. Федоров, Т.Н. Калош, Г.Е. Черникова, В.Е. Миронов, *Ж. физ. химии*, **45**, 1, 186 (1971);
22. А.М. Шапник. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казанск. гос. технол. ун-т, Казань, 2007. 19 с.;
23. Б.Б. Дамаскин, У.В. Пальм, М.А. Сальве, *Электрохимия*, **12**, 2, 232-240 (1976);
24. К.К. Кольк, М.А. Сальве, У.В. Пальм, *Электрохимия*, **8**, 10, 1533-1566 (1972);
25. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods*. Wiley, New York, 2001. 833 p.
26. K. Wrona, Z. Galus, *Electrochim. Acta*, **25**, 419-428 (1980).

© Т. П. Петрова - канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, tpetrova45@inbox.ru; Е. Е. Стародубец - канд. хим. наук, доц. той же кафедры, estarodubets@yandex.ru; А. М. Шапник - канд. хим. наук, инж. той же кафедры, manushya@inbox.ru.