

В. Н. ГЛАДЫШЕВ, академик АН КазССР М. Т. КОЗЛОВСКИЙ,  
Е. П. КИРЕЕВА

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Восстановление труднорастворимых соединений металлов на ртутном и амальгамных электродах представляет интерес для электрохимической технологии и аналитической химии (<sup>1</sup>). Выполнен ряд работ по восстановлению труднорастворимых соединений на ртутном электроде в условиях полярографии (<sup>2, 3</sup>) и амальгамами цинка и натрия (<sup>4, 5-7</sup>).

Нами изучено восстановление металлов из взвесей их труднорастворимых сульфидов на ртутном электроде. Исследования проведены в термостатированном электролизере с отдельными катодным и анодным пространствами при перемешивании ртутного катода и электролита со взвесью мешалкой, вращающейся со скоростью 200 об/мин и при отсутствии растворенного кислорода воздуха. Потенциалы измеряли компенсационным методом относительно н.к.э. (+0,248 в по н.в.э.). В работе использовали сульфиды металлов, полученные по методам (<sup>8</sup>), и природные сульфиды. Степень измельчения сульфидов была менее 0,01 мм. В качестве электролитов использовали 1N растворы сульфата и хлорида натрия и едкого натра.

Как известно, связь между величиной потенциала электродной реакции и изменением свободной стандартной энергии реакции определяется уравнением:  $\Delta\varphi = -n\Delta E_0F$ . Однако это уравнение не позволяет делать заключение, возможна ли та или иная реакция кинетически.

В табл. 1 приведены стандартные потенциалы реакций (п.р.)  $Me_nS_m + 2me \rightarrow nMe + mS^{2-}$ , рассчитанные на основании значений свободных стандартных энергий (<sup>9</sup>) и экспериментальные величины, полученные нами. На рис. 1 приведены поляризационные кривые восстановления металлов из взвесей сульфидов и сульфидных минералов при содержании сульфида во взвеси 0,1 г-экв/л (по металлу). Из рис. 1 видно, что начало восстановления (потенциал разложения) происходит при потенциалах, близких к теоретическим величинам (табл. 1). Остаточный ток на поляризационных кривых можно объяснить восстановлением поверхностных кислородных соединений (окислов, сульфатов), обладающих заметной растворимостью в электролитах. Металлы, образующиеся при восстановлении сульфидов, количественно переходят в амальгаму или же образуют взвесь аморфных порошков (мышьяк, сурьма, германий). Сульфиды молибдена и рения восстанавливаются до соединений низших валентностей. В отличие от всех исследованных сульфидов, сульфид цинка не восстанавливается до начала восстановления ионов натрия, хотя, исходя из величины стандартного потенциала, следовало бы ожидать протекания процесса его восстановления. Очевидно, это явление обусловлено кинетической задержкой, причина которой пока не ясна. При восстановлении металлов из взвесей их сульфидов наблюдаются предельные токи, величина которых зависит от содержания сульфида во взвеси (рис. 2а), природы электролита (рис. 2б) и температуры (рис. 3). Отсутствие линейной зависимости предельного тока от содержания сульфида во взвеси может быть объяснено

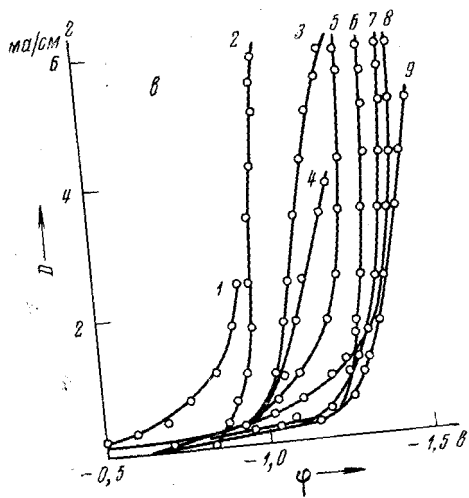
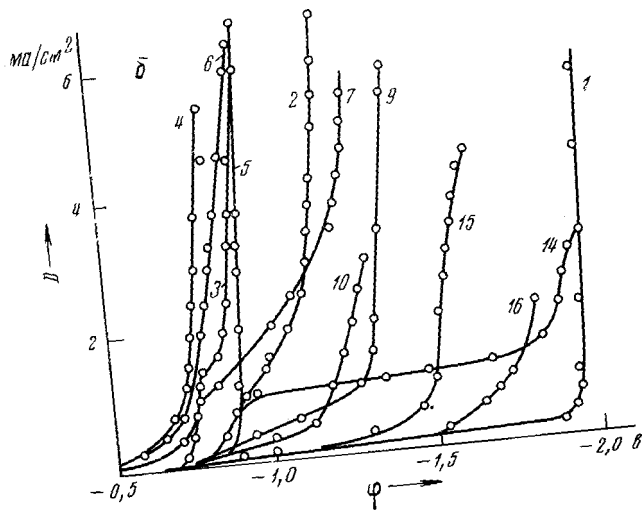
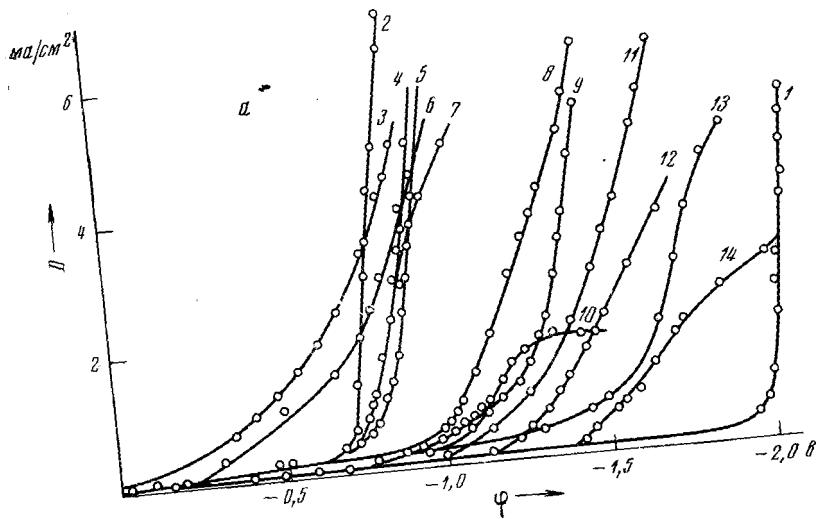


Рис. 1

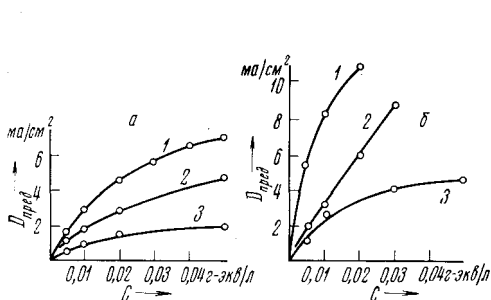


Рис. 2

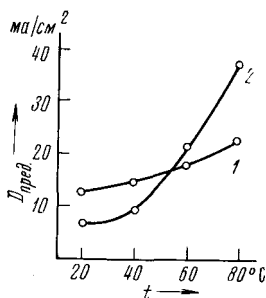


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость предельного тока восстановления взвесей сульфидов (1 —  $\text{Ti}_2\text{S}$ , 2 —  $\text{PbS}$ , 3 —  $\text{CdS}$ ) от их концентрации (а) и сульфида свинца в различных электролитах (б) при  $20^\circ\text{C}$ . 1 —  $\text{NaOH}$ , 2 —  $\text{NaCl}$ , 3 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Рис. 3. Зависимость предельного тока восстановления взвесей сульфида кадмия на фоне  $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$  (1) и сульфида свинца на фоне  $1\text{ N NaOH}$  (2) от температуры

тем, что с увеличением количества твердой фазы во взвеси число частиц, находящееся в приэлектродном слое, ограничивается размерами его поверхности. Дальнейшее увеличение содержания сульфида во взвеси не приводит к возрастанию предельного тока и процесс восстановления протекает на электроде, покрытом слоем частиц сульфида. Увеличение тока с ростом концентрации фоновой электролита, очевидно, связано с повышением электропроводности системы. Величины температурного коэффициента предельного тока восстановления металлов из взвесей сульфидов выше таковой для диффузионных процессов ( $1,5\text{--}2\%$  на  $1^\circ\text{C}$ ) и составляет  $4\text{--}6\%$  на  $1^\circ$ .

Как известно, восстановление труднорастворимых соединений может протекать в основном по двум путям: по электронному механизму, т. е. при непосредственном участии твердой фазы в электродной реакции, и механизму, включающему переход ионов металла в раствор и их восстановление на электроде. Возможность того или иного механизма определяется растворимостью и электропроводностью соединений<sup>(10)</sup>. По электронному механизму происходит восстановление соединений, имеющих электропроводность порядка  $10^{-2} - 10^{-4}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ <sup>(10)</sup>. Электропроводность сульфидов, являющихся в большинстве своем полупроводниками, характеризуется величинами  $10^{-14} - 10^{-8}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  (например,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и восстановление металлов непосредственно из твердых частиц взвеси представляется маловероятным. Можно предположить, что в приэлектродном слое, быстро обедняющемся по ионам металлов за счет их восстановления, в системе  $\text{Me}_n\text{S}_m = n\text{Me}^{2+} + m\text{S}^{2-}$  равновесие смещено вправо и лимитирующей стадией разряда является растворение твердой

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления взвесей сульфидов на ртутном катоде при  $20^\circ\text{C}$ . а — фон  $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ : 1 — фон, 2 —  $\text{ZnS}$ , 3 —  $\text{HgS}$ , 4 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , 5 —  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 6 —  $\text{CuS}$ , 7 —  $\text{PbS}$ , 8 —  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 9 —  $\text{FeS}$ , 10 —  $\text{ReS}_2$ , 11 —  $\text{As}_2\text{S}_3$ , 12 —  $\text{CdS}$ , 13 —  $\text{SnS}$ , 14 —  $\text{MnS}$ . б — фон  $1\text{ N NaOH}$ : 1—7, 9, 10, 14 — то же, что на рис. а, 15 —  $\text{In}_2\text{S}_3$ , 16 —  $\text{GeS}_2$ ; в — природные сульфиды на фоне  $1\text{ N NaOH}$ : 1 — халькозин, 2 — антимонит, 3 — висмутин, 4 — киноварь, 5 — пирротин, 6 — галенит, 7 — молибденит, 8 — пентландит, 9 — пирит. Содержание сульфидов во взвеси  $0,1\text{ г-экв/л}$

Потенциалы восстановления сульфидов на ртутном электроде (н.к.э.)

| Соединение                     | П.Р. $Me_nS_n$       | Электродная реакция                         | $E_0$ , в | Потенциал восстановления *, в   |       |       |
|--------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|-----------|---------------------------------|-------|-------|
|                                |                      |                                             |           | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaOH  | NaOH  |
| HgS                            | $1,6 \cdot 10^{-54}$ | $HgS + 2e \rightarrow Hg + S^{2-}$          | -0,98     | -0,55                           | -0,83 | -0,98 |
| Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | $3 \cdot 10^{-27}$   | $Sb_2S_3 + 6e \rightarrow 2Sb + 3S^{2-}$    | -0,95     | -0,98                           | -1,05 | -0,94 |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | $1,6 \cdot 10^{-72}$ | $Bi_2S_3 + 6e \rightarrow 2Bi + 3S^{2-}$    | -0,76     | -0,72                           | -0,72 | -1,03 |
| As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | $4 \cdot 10^{-29}$   | $As_2S_3 + 6e \rightarrow 2As + 3S^{2-}$    | -1,0      | -1,14                           | —     | —     |
| PbS                            | $7 \cdot 10^{-29}$   | $PbS + 2e \rightarrow Pb + S^{2-}$          | -1,20     | -0,73                           | -1,16 | -1,24 |
| FeS (α)                        | $4 \cdot 10^{-19}$   | $FeS + 2e \rightarrow Fe + S^{2-}$          | -1,26     | -1,24                           | -1,29 | -1,22 |
| FeS <sub>2</sub>               | $6,3 \cdot 10^{-31}$ | $FeS_2 + 2e \rightarrow Fe + S_2^{2-}$      | -0,98     | —                               | —     | -1,28 |
| MoS <sub>2</sub>               | —                    | —                                           | -1,03     | —                               | —     | -1,28 |
| Cu <sub>2</sub> S              | $1,2 \cdot 10^{-49}$ | $Cu_2S + 2e \rightarrow 2Cu + S^{2-}$       | -0,93     | —                               | —     | -0,83 |
| CuS                            | $3,3 \cdot 10^{-42}$ | $CuS + 2e \rightarrow Cu + S^{2-}$          | -0,79     | —                               | -0,72 | —     |
| Ag <sub>2</sub> S              | $5,5 \cdot 10^{-51}$ | $Ag_2S + 2e \rightarrow 2Ag + S^{2-}$       | -0,94     | -0,82                           | -0,89 | —     |
| ReS <sub>2</sub>               | —                    | —                                           | —         | -1,01                           | -1,15 | —     |
| Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | ←                    | $Re_2S_7 + 6e \rightarrow 2ReS_2 + 3S^{2-}$ | —         | -0,72                           | -1,05 | —     |
| In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | $1 \cdot 10^{-88}$   | $In_2S_3 + 6e \rightarrow 2In + 3S^{2-}$    | -1,26     | —                               | -1,47 | —     |
| GeS <sub>2</sub>               | —                    | $GeS_2 + 4e \rightarrow Ge + 2S^{2-}$       | —         | —                               | -1,62 | —     |
| MnS                            | $7 \cdot 10^{-16}$   | $MnS + 2e \rightarrow Mn + S^{2-}$          | -1,39     | -1,43                           | -1,75 | —     |
| SnS                            | $1 \cdot 10^{-15}$   | $SnS + 2e \rightarrow Sn + S^{2-}$          | -1,19     | -1,26                           | —     | —     |
| CdS                            | $1 \cdot 10^{-28}$   | $CdS + 2e \rightarrow Cd + S^{2-}$          | -1,46     | -1,52                           | —     | —     |
| ZnS                            | $1 \cdot 10^{-22}$   | $ZnS + 2e \rightarrow Zn + S^{2-}$          | -1,69     | Восстановления не наблюдается   |       |       |

\* За потенциал восстановления принято значение потенциала, соответствующее точке пересечения касательных к остаточному току и участку крутого подъема поляризационной кривой.

фазы. В пользу кинетического режима процессов восстановления металлов из взвесей сульфидов говорят величины энергии активации равные 6—7,5 ккал/моль.

Институт химических наук  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
20 XII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Т. Козловский, А. И. Зебрева, В. П. Гладышев, Амальгамы и их применение, Алма-Ата, 1971. <sup>2</sup> K. Micka, Collection, 21, 647 (1956); 22, 1400 (1957); Advances in Polarography, London, 1960, p. 1182. <sup>3</sup> М. Р. Даушева, О. А. Сэнгина, С. И. Жданов, Электрохимия, 6, 285 (1970). <sup>4</sup> В. Д. Пономарев, С. М. Губельбанк, ЖОХ, 9, 1365 (1939). <sup>5</sup> Р. З. Вагапова, М. Т. Козловский, Уч. зап. Каз. гос. ун-в., 44, в. 23 (химия), 83 (1959). <sup>6</sup> М. Т. Козловский, В. П. Гладышев и др., Сборн. Электрохимия твердых и жидких систем, Тр. инст. хим. наук АН КазССР, 18, 87 (1967). <sup>7</sup> В. П. Гладышев, Е. П. Киреева, Изв. АН КазССР, сер. хим., 16, 38 (1970). <sup>8</sup> Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауэра, ИЛ, 1956. <sup>9</sup> Б. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954. <sup>10</sup> П. Д. Луковцев, Тр. IV Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 773.