



Materialien

2014/2015

Сборник материалов

2014/2015

Moskau, 24.–25. April 2015

Москва, 24–25 апреля 2015

DAAD

Deutscher Akademischer Austausch Dienst
German Academic Exchange Service

Московское представительство



Materialien
des wissenschaftlichen Seminars von Stipendiaten der Programme
«Michail Lomonosov III» und «Immanuel Kant III» 2014/15

Сборник материалов
научного семинара стипендиатов программ
«Михаил Ломоносов III» и «Иммануил Кант III» 2014/15 года

Moskau, 24.–25. April 2015
Москва, 24–25 апреля 2015

Impressum

Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD) (Herausgeber)
Kennedyallee 50
53175 Bonn
Referat 325

Außenstelle des DAAD in Moskau
Leninskij Prospekt 95a
119313 Moskau
Russische Föderation

Redaktion:
Dr. Gregor Berghorn, MA
Tatiana Timoshko
Außenstelle Moskau
August 2015

В работе по проведению стажировок принимал участие коллектив ФГБНУ
«Интерфизика».

Ответственность за достоверность содержания научных докладов полностью несут
авторы представленных статей.



P. A. Nikolaychuk

Lehrstuhl für analytische und physikalische Chemie, Staatuniversität Tscheljabinsk
 Institut für physikalische Chemie, Universität zu Köln

DAS REVIDIERTE POURBAIX-DIAGRAMM FÜR SCHWEFEL

Kurzfaßung

Die Daten zur Gibbs-Bildungsenergien für verschiedene Verbindungen von Schwefel in einer Wasserlösung wurden gesammelt. Die Abhängigkeit der Domänen der thermodynamischen Stabilität der Schwefelverbindungen in verschiedenen Oxidationgrade von thermodynamischer Aktivität wurde diskutiert. Die Frost-Ebsworth-Diagramme bei $\text{pH} = 0$, $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 14$ und die Poubaix-Diagramme für Schwefel in Gegenwart und ohne Sulfaten wurden geplottet.

1. Einleitung

Die wässrige Redoxchemie von Schwefel spielt eine wichtige Rolle in anorganische und analytische Chemie, chemische Technologie und Korrosionwißenschaft. Viele verschiedene Phasediagramme für wässrige Schwefel, insbesondere die Pourbaix-Diagramme, wurden früher publiziert [1–6]. Jedoch, diese Diagramme sind häufig nicht konsistent zueinander, beinhalten nicht alle mögliche Schwefelverbindungen und basieren sich auf der veralteten thermodynamischen Daten. Dieser Untersuchung versucht noch einmal den Pourbaix-Diagramm für Schwefel zu revidieren.

2. Die thermodynamische Eigenschaften von Schwefelverbindungen in einer Wasserlösung

Schwefel kann eine Vielzahl von Ionen, mit Oxidationgrade reichen von -2 bis $+8$, in einer Wasserlösung formen, einschließlich die Polysulfiden (S_n^{2-} und HS_n^- , $1 \leq n \leq 8$), Polythiosulfaten ($\text{S}_n\text{O}_3^{2-}$ und HS_nO_3^- , $2 \leq n \leq 7$), Polythionaten ($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ und HS_nO_6^- , $2 \leq n \leq 6$) und andere Ionen ($\text{S}_2\text{O}_n^{2-}$ und HS_2O_n^- , $3 \leq n \leq 8$, SO_n^- und HSO_n^- , $3 \leq n \leq 5$). Die ungeladene Moleküle, wie SO_2 , H_2SO_3 , SO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, und H_2S_n , $1 \leq n \leq 8$ können in einer Lösung auch vorliegen. Die Gibbs-Bildungsenergien für diesen Verbindungen wurden sowohl aus die verschiedenen Quellen [7–9] gesammelt, als auch verwendend die Standardelektrodenpotentialen [10, 11] und die Aciditätskonstanten [12] berechnet und in der Tabelle 1 präsentiert.

Tabelle 1: Die Standart-Gibbs-Bildungsenergien für verschiedene Schwefelverbindungen

Verbindung	$\Delta_f G_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1}$	Verbindung	$\Delta_f G_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1}$	Verbindung	$\Delta_f G_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1}$
S^{2-}	117 000		73 600	HS_2O_4^-	-614 600
HS^-	12 050	HS_8^-	45 400	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (wäss)	-616 700
H_2S (wäss)	-27 870	H_2S_8 (wäss)	26 000	$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	-958 100
S_2^{2-}	79 500	S (rhombisch)	0	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	-790 880
HS_2^-	20 200	$\text{S}_7\text{O}_3^{2-}$	-1 104 800	HS_2O_5^-	-998 500
H_2S_2 (wäss)	-9 000	HS_7O_3^-	-482 000	SO_3^{2-}	-486 600
S_3^{2-}	73 600	$\text{S}_6\text{O}_3^{2-}$	-1 074 400	HSO_3^-	-527 800

Verbindung	$\Delta_f G_{298}^0 / \text{J mol}^{-1}$	Verbindung	$\Delta_f G_{298}^0 / \text{J mol}^{-1}$	Verbindung	$\Delta_f G_{298}^0 / \text{J mol}^{-1}$
HS_3^-	26 900	HS_6O_3^-	-481 400	SO_2 (wäss)	-300 710
H_2S_3 (wäss)	2 300	$\text{S}_5\text{O}_3^{2-}$	-1 030 100	H_2SO_3 (wäss)	-537 900
S_2^-	58 180	HS_5O_3^-	-480 200	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	-966 500
S_4^{2-}	69 000	$\text{S}_4\text{O}_3^{2-}$	-957 400	HS_2O_6^-	-1 073 400
HS_4^-	27 980	HS_4O_3^-	-477 400	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	-795 100
H_2S_4 (wäss)	7 300	$\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$	-827 200	HS_2O_7^-	-1 372 600
S_5^{2-}	65 700	HS_3O_3^-	-471 400	SO_4^{2-}	-744 630
HS_5^-	32 140	$\text{S}_7\text{O}_6^{2-}$	-1 235 400	HSO_4^-	-756 010
H_2S_5 (wäss)	9 880	$\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$	-1 197 000	SO_3 (wäss)	-525 640
S_6^{2-}	67 200	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-518 800	H_2SO_4 (wäss)	-744 630
HS_6^-	35 800	$\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$	-956 000	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	-1 101 350
H_2S_6 (wäss)	15 300	HS_2O_3^-	-532 260	HS_2O_8^-	-1 510 300
S_7^{2-}	70 500	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (wäss)	-533 600	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (wäss)	-1 110 400
HS_7^-	40 900	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-1 022 200	SO_5^{2-}	-587 250
H_2S_7 (wäss)	21 100	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	-600 400	HSO_5^-	-637 250

3. Die Gleichgewichte mit der Beteiligung von S^{II} , S^{IV} und S^{VI}

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtszustand der Ionen auf pH-Wert für die meisten Verbindungen hängt auf ihren thermodynamischen Aktivitäten ab nicht und wird durch Werte von entsprechenden Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Die Spezies des zwei-, vier- und sechswertigen Schwefels, für denen es mehr als einen Typ der Ionen gibt, sind die Ausnahmen. Die „Aktivität – pH“ Diagramme für S^{II} und S^{IV} sind auf Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

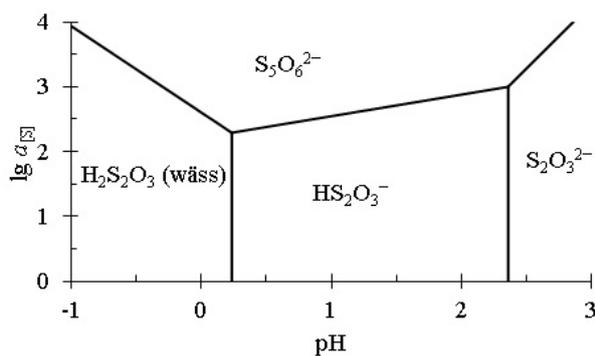


Abb. 1: Das „Aktivität – pH“ Diagramm für S^{II}

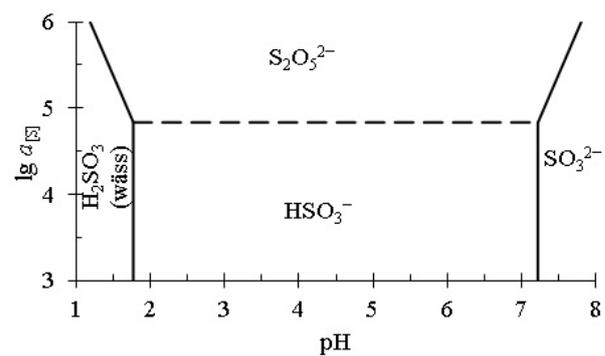


Abb. 2: Das „Aktivität – pH“ Diagramm für S^{IV}

Es ist ersichtlich aus diesen Abbildungen, daß die Bereiche der thermodynamischen Stabilität von $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ und $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ nur in einer hochkonzentrierten Lösung (entsprechend $a_{[\text{S}]} > 10^3 \text{ mol l}^{-1}$ für $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ und $a_{[\text{S}]} > 10^5 \text{ mol l}^{-1}$ für $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) erscheinen. In beiden Fällen sind diese Konzentrationen nicht erreichbar. Die Berechnungen zeigen, daß das Ion $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ nicht thermodynamisch stabil in Gegenwart von Sulfaten ist. Daher wurden nur Thiosulfaten, Sulfiten und Sulfaten in weiteren Berechnungen berücksichtigt.

4. Die Frost-Ebsworth- und Pourbaix-Diagramme für Schwefel

Die Frost-Ebsworth-Diagramme für Schwefel bei Einheitaktivitäten der Ionen und pH = 0, pH = 7 und pH = 14 sind auf Abbildungen 3, 4 und 5 entsprechend dargestellt.

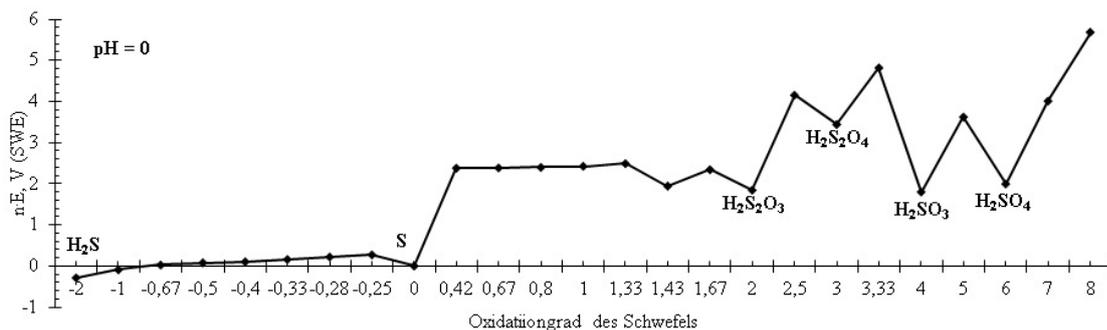


Abb. 3: Das Frost-Ebsworth-Diagramm für Schwefel bei pH = 0 und $a_{[S]} = 1 \text{ mol l}^{-1}$

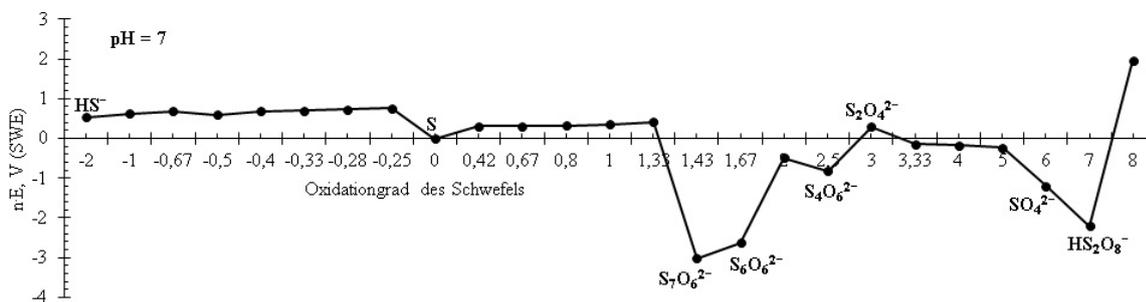


Abb. 4: Das Frost-Ebsworth-Diagramm für Schwefel bei pH = 7 und $a_{[S]} = 1 \text{ mol l}^{-1}$

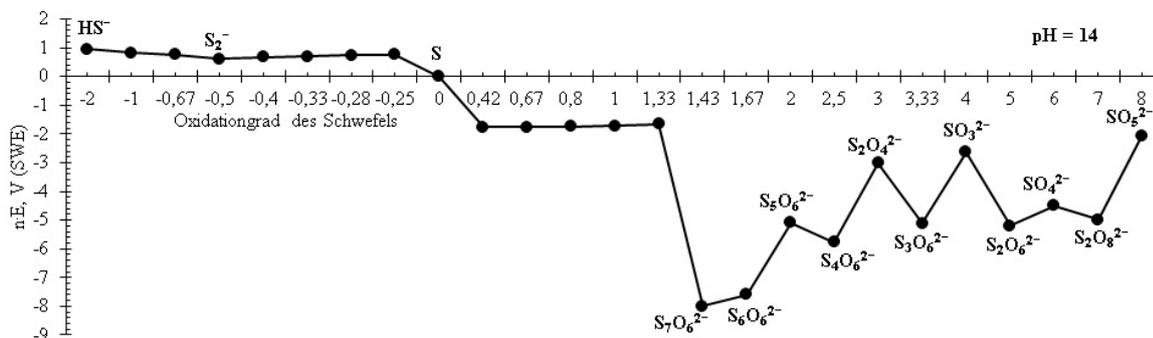


Abb. 5: Das Frost-Ebsworth-Diagramm für Schwefel bei pH = 14 und $a_{[S]} = 1 \text{ mol l}^{-1}$

Die Verbindungen, die sich in den Minima in den Diagrammen befinden, sind am meisten thermodynamisch stabil im Vergleich mit Nachbarverbindungen unter diesen Bedingungen. Die höheren Polythiosulfaten und Polythionaten unterziehen einer Disproportionierung und wurden von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen.

Die Pourbaix-Diagramme für Schwefel bei Temperatur von 25 °C, Luftdruck von 1 bar und Aktivitäten der Ionen von $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ wurden auf Abbildungen 6 und 7 visualisiert. Wie es aus Abbildung 7 ersichtlich ist, alle Spezies mit Oxidationsgrade zwischen -2 und +6 sind metastabil in Gegenwart von Sulfiten und Sulfaten. Allerdings haben ihre Lösungen die erhebliche Stabilität, sie zerfallen nicht sofort und haben eine große Bedeutung für Chemie. Deshalb, das Diagramm ohne Berücksichtigung von Sulfaten wurde auf Abbildung 6 präsentiert. Dieses Diagramm zeigt die Gleichgewichte mit der Beteiligung von metastabilen Ionen und deckt auf, daß die Domänen des Thiosulfates und des Peroxodisulfates decken den Bereich des elektrochemischen Stabilität von Wasser.

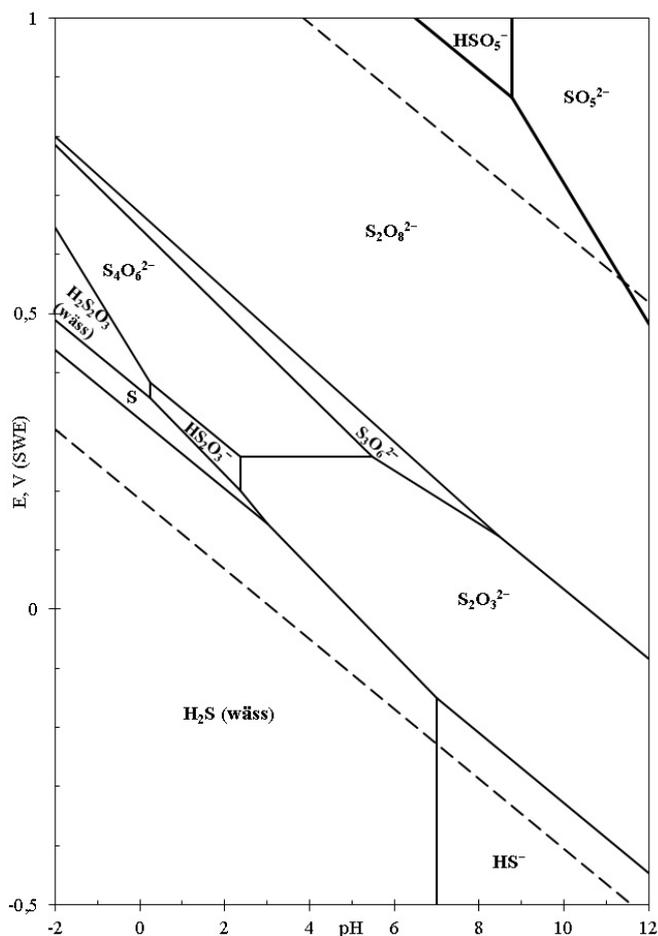


Abb. 6: Das Pourbaix-Diagramm für Schwefel bei $a_{[S]} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ ohne Sulfaten

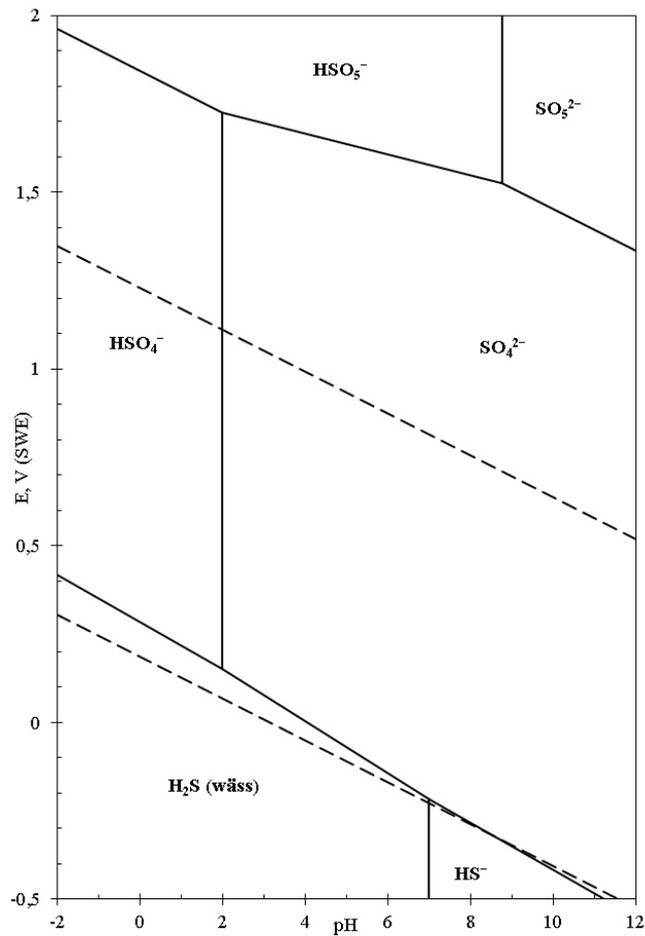


Abb. 7: Das Pourbaix-Diagramm für Schwefel bei $a_{[S]} = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ in Gegenwart von Sulfaten

5. Zusammenfassung

Die Daten zur Gibbs-Bildungsenergien, Standardelektrodenpotentialen und Aciditätskonstanten für verschiedene Verbindungen von Schwefel in einer Wasserlösung wurden gesammelt. Die Abhängigkeit der Domänen der thermodynamischen Stabilität der Schwefelverbindungen in Oxidationsgrade S^{II}, S^{IV} und S^{VI} von thermodynamischer Aktivität wurde diskutiert. Thiosulfaten, Sulfiten und Sulfaten sind stabiler als andere Ionen bei normalweise Bedingungen. Die Frost-Ebsworth-Diagramme bei pH = 0, pH = 7 und pH = 14 und die Poubaix-Diagramme für Schwefel in Gegenwart und ohne Sulfaten wurden geplottet. Es wurde gezeigt, daß Sulfat-, Thiosulfat- und Peroxodisulfat-Ionen den Bereich des elektrochemischen Stabilität von Wasser besetzen.

Literaturverzeichnis

1. Garrels R. M., Naeser C. R. Equilibrium distribution of dissolved sulphur species in water at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 15(1 – 2) (1958) 113 – 130.
2. Biernat R. G., Robins R. G. High temperature potential / pH diagrams for the sulphur-water system. *Electrochimica Acta* 14(9) (1969) 809 – 820.
3. Murray R. C. Jr, Cubicciotti D. Thermodynamics of Aqueous Sulfur Species to 300 °C and Potential-pH Diagrams. *Journal of The Electrochemical Society* 130(4) (1983) 866 – 869.
4. Pourbaix M., Pourbaix A. Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150 °C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(8) (1992) 3157 – 3178.
5. Ketsall G. H., Thompson I. Redox chemistry of H₂S oxidation in the British Gas Stretford Process. Part I: Thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K. *Journal of applied electrochemistry* 23(4) (1993) 279 – 286.

6. Qingfeng Y., Qiyuan C., Hengzhong Z., Pingmin Z. Thermodynamic analyses for S-H₂O system at 25 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 7(1) (1997) 27 – 32.
7. Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I. B., Sylvania M., Churney K. L., Nuttal R. L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11 (1982) Supplement 2.
8. Williamson M. A., Rimstidt J. D. Correlation between structure and thermodynamic properties of aqueous sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(11) (1992) 3867 – 3880.
9. Kamyshny A., Goifman A., Gun J., Rizkov D., Lev O. Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at 25 °C: A New Approach for the Study of Polysulfides' Equilibria. *Environmental Science & Technology* 38(24) (2004) 6633 – 6644.
10. Bard A. J., Parsons R., Jordan J. *Standard potentials in aqueous solutions*. New York: Marcel Dekker Inc., 1985. 848 p.
11. Vanýsek P. *Electrochemical Series*. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition; Ed. W. M. Haynes. CRC Press, 2014. 2704 p.
12. Smith R. M., Martell A. E. *Critical Stability Constants*. Volume 4. Inorganic Complexes. Springer, 1976. 257 p.