

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА НА ПЛАТИНЕ. I

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Несмотря на большой практический и теоретический интерес, теория электроокисления до настоящего времени еще находится в зачаточном состоянии. Многие исследователи придерживаются точки зрения, согласно которой решающую роль в процессе электроокисления играют адсорбированные атомы кислорода или поверхностные кислородные соединения. Эта идея в последнее время развивается в ряде работ В. И. Весселовского с сотрудниками [1, 2].

По нашему мнению, такая трактовка электроокислительных процессов еще не является достаточно обоснованной ни с теоретической, ни с экспериментальной точек зрения, так как электроокисление может протекать и по электронному механизму, когда имеет место непосредственная отдача электронов молекулами электроду с последующими превращениями молекулярных ионов. В связи с этим нами проводятся исследования механизма электроокисления некоторых органических и неорганических соединений с применением разнообразных, частично оригинальных электрохимических методик. В настоящем сообщении приводятся данные по электроокислению сернистого газа на платиновом электроде.

Электроокисление сернистого газа

Обычно поляризационные кривые снимаются с небольшими гладкими электродами и, следовательно, при относительно больших плотностях тока, т. е. при значительных скоростях реакции. В случае сложных процессов более выгодно проводить их изучение при возможно меньшей скорости, что, в частности, позволяет более точно установить наличие промежуточных стадий и более детально их изучить.

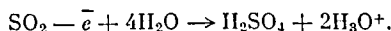
В соответствии с этим нами применялись электроды с очень большой поверхностью. Для достижения этого платиновая жечь покрывалась платиновой чернью в условиях, позволяющих получить электрод, характеризующийся большим фактором шероховатости.

После электрохимической дегазации электрода, достигаемой анодной поляризацией до потенциала 0,6 В, в ячейку вводился однонормальный раствор H_2SO_4 , насыщенный сернистым газом, и снималась поляризационная кривая (рисунок), дающая зависимость между силой поляризующего тока I и потенциалом E (по отношению к обратимому водородному значению в данном растворе). Как следует из рассмотрения поляризационной кривой, процесс электроокисления сернистого газа начинается при потенциале +0,45 В.

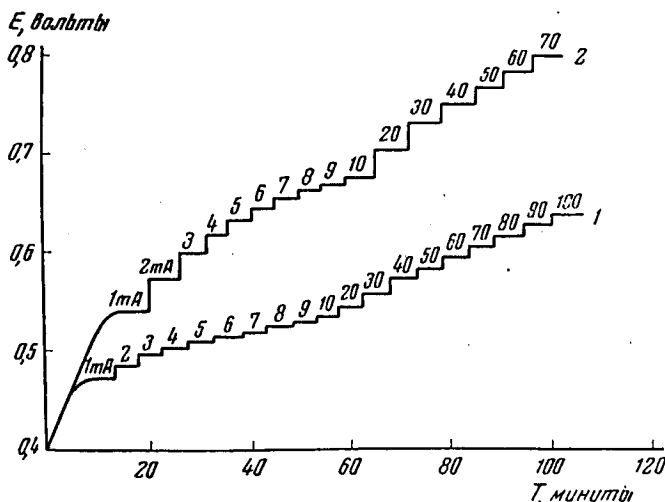
Ранее одним из нас [3] было показано, что в растворе H_2SO_4 в интервале потенциала 0,35—0,7 В платина лишена адсорбированного водорода или кислорода и появление атомов последнего при анодной поляризации имеет место лишь при значении потенциала свыше 0,7 В.

Таким образом, поскольку электроокисление сернистого газа начинается при 0,45 В, очевидно, этот процесс протекает не через адсорбированный кислород, а по электронному механизму, т. е. путем прямого перехода электронов от адсорбированных молекул SO_2 к электроду, с после-

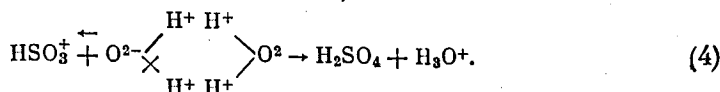
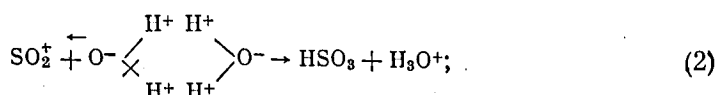
дующим взаимодействием, образовавшихся молекулярных ионов (по-видимому, с молекулами воды) по следующему суммарному уравнению:



Скорость реакции оказывается значительной и $\partial E / \partial \lg y$ в начальной стадии оказывается равным 0,054, но с увеличением анодного потенциала увеличивается и достигает значения 0,122 V.



В данном случае в процессе участвуют два электрона, а потому можно предположить, что реакция включает две одноэлектронные стадии. Изображая процесс по стадиям, получим следующую схему:



Вторая и четвертая стадии, по-видимому, мало зависят от потенциала, а так как на опыте эта зависимость выражена достаточно ясно, то, следовательно, лимитирующей стадией суммарного процесса может быть или стадия (1) или стадия (3). Как известно из теории медленного разряда ионов, в случае если наиболее медленной является стадия отрыва первого электрона, коэффициент $\partial E / \partial \lg y$ должен быть равным 0,116. Поскольку в наших опытах он оказался равным 0,054, можно утверждать, что лимитирующей стадией всего процесса является его третья стадия — стадия отщепления второго электрона от молекулы сернистого газа.

Интересен факт постепенного увеличения коэффициента $\partial E / \partial \lg y$ по мере увеличения поляризации и достижения им в конечном счете значения 0,116. Это указывает на постепенную смену лимитирующих стадий и при потенциалах свыше 0,64 V наиболее медленной стадией оказывается уже стадия отрыва первого электрона от молекулы сернистого газа. Это обстоятельство объясняется тем, что увеличение скорости с увеличением потенциала происходит в гораздо большей степени для третьей стадии, чем для

первой, а потому естественно, что в зоне значительных анодных потенциалов первая стадия становится лимитирующей. Необходимо также учесть, что при относительно больших силах тока увеличивается концентрация HSO_3 , что также приводит к ускорению третьей стадии и замедлению первой.

Благодаря большой поверхности электрода, истинная плотность тока оказывается настолько малой, что в этом случае не удавалось достигнуть потенциала свыше 0,6 V. Поэтому для исследования характера поляризационных кривых в этих зонах потенциала применялся небольшой электрод (2 см^2 видимой поверхности). На рисунке изображена поляризационная кривая, снятая с небольшим электродом. Как видно из рисунка, в этом случае электроокисление наблюдается лишь при потенциале 0,57 V и $\partial E / \partial \lg y$ вплоть до потенциала 0,8 V оказывается величиной близкой к 0,120.

Таким образом, в данном случае характер лимитирующей электронной стадии предопределяется величиной электродного потенциала, и при значениях последнего свыше 0,6 V наиболее медленной стадией электроокисления сернистого газа является стадия отрыва первого электрона. Необходимо отметить, что при значениях потенциала свыше 0,8 V имеет место увеличение поляризуемости электрода, и по достижении 1 V наблюдается явное уменьшение скорости реакции, выражающееся в виде спада силы тока. В дальнейшем сила тока вновь увеличивается, начиная с потенциала 1,4 V. Поскольку спад силы тока наблюдается при потенциале 1 V, он, возможно, связан с началом разряда молекул воды и появлением адсорбированного кислорода.

Если в чистой серной кислоте заметная скорость разряда и появление адсорбированного кислорода наблюдаются при потенциале 0,7 V, то в присутствии на электроде молекул сернистого газа в значительных количествах скорость разряда молекул воды будет гораздо меньше (на это указывает наблюдавшееся нами увеличение перенапряжения выделения кислорода в присутствии SO_2 , достигающее 0,2—0,3 V), а потому, естественно, что заметная скорость разряда будет при гораздо более высоких, чем 0,7 V, значениях анодного потенциала. Появление адсорбированного кислорода приводит к резкому уменьшению поверхностной плотности заряда двойного электрического слоя и, следовательно, к возможному замедлению скорости собственно электрохимических стадий процесса электроокисления, что и отражается в виде спада силы тока. Лишь только после того, как концентрация адсорбированного кислорода достигает стационарного значения, при дальнейшем увеличении потенциала делается возможным зарядка двойного слоя и возрастание скорости электрохимических стадий.

Правильность этого предположения о причине спада силы поляризующего тока может быть доказана лишь путем проведения прямых опытов, характеризующих взаимодействие между сернистым газом и кислородом.

Выводы

1. Изучен процесс электроокисления сернистого газа на платине в кислой среде.
2. Установлено, что электроокисление сернистого газа на платине в присутствии H_2SO_4 протекает по электронно-радикальному механизму.
3. Высказано предположение, что наблюдаемый на поляризационной кривой спад силы тока обусловлен появлением на поверхности электрода адсорбированного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
 2. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 116, 1953.
 3. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953.
-

ON THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF SULFUR DIOXIDE
ON PLATINUM

G. A. Bogdanovskii and A. I. Shlygin (Moscow)

Summary

The electrooxidation of sulfur dioxide in acid medium on platinum has been investigated. The process has been shown to proceed according to an electrono-radical mechanism. The fall in current strength observed on the polarization curve has been suggested to be due to the appearance of adsorbed oxygen on the electrode surface.
