

Электропроводность расплавленного KCl измерялась в печи с инертной атмосферой (аргон) в кварцевой ячейке, изображенной на рис. 2, б. Электроды, между которыми измерялось сопротивление электролита-расплава, были изготовлены из молибдена и прилежали к капилляру с небольшим зазором для заполнения его KCl. Измеряемое сопротивление практически полностью сосредоточено в капилляре ϕ 2 и длиной 25 мм. Амплитуда и длительность измерительных импульсов были такие же, как и для растворов. Для проверки метода величина постоянного сопротивления R изменялась в широких пределах от 30 до 2000 ом. R_0 хорошо совпадали для разных R , однако несколько более точные значения R_0 получались при меньших R . В таблице приведены экспериментальные и литературные значения электропроводности расплава хлористого калия при различных температурах. Литературные значения κ вычислены по уравнению [3]:

$$\kappa = -1,7491 + 0,00738 t - 3 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Совпадение результатов с литературными данными хорошее, ошибка не превышает 1,3%. Основным путем внесения ошибок в результаты в данном методе является неточность отсчета U_r и ϕ на экране осциллографа. Остальные ошибки могут быть сведены к минимуму. Поэтому желательно применять осциллографы с большой рабочей площадью экрана и широкой полосой пропускания. Несколько повысить точность можно фотографированием осциллограмм с последующим измерением U_r и ϕ по фотографиям, а также включением ячейки в плечо моста, используя осциллограф в качестве нуль-индикатора, а компенсирующего сопротивления — прецизионный магазин сопротивлений, подобно работе [4].

После переработки поступила
27 декабря 1971 г.

Поступила
1 ноября 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Укше, Д. И. Лейкис, Сб. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, ч. III, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 44.
2. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, Изд-во иностр. лит., М., 1952, стр. 141.
3. Новые проблемы современной электрохимии, под. ред. Дж. Бокриса, Изд-во иностр. лит., М., 1962, стр. 209.
4. T. Berzins, P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6448 (1955).

УДК 541.138.3:546

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВУОКСИ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Зак, А. А. Выселков

Москва

Влияние состава раствора на катодное восстановление исследовалось на твердых электродах главным образом с целью определения оптимальных условий электрохимического получения продуктов восстановления SO_2 [1-4]; в этих работах одновременно высказывались предположения о ходе процесса восстановления SO_2 в растворах различного состава. Подробнее исследован процесс восстановления SO_2 на ртутном электроде. В результате работ, выполненных методами классической полярографии [5-7], а также осциллополярографическим и другими методами, получен ряд сведений о характере восстановления SO_2 и его возможных стадиях. Тем не менее и для ртутного электрода механизм восстановления SO_2 нельзя считать установленным.

С целью выяснения механизма восстановления SO_2 нами исследован методом снятия поляризационных кривых процесс восстановления SO_2 на платиновом электроде в водных растворах различного состава.

Поляризационные измерения производились в закрытом стеклянном приборе с проходными шлифами для ввода впаянных в них электродов и кранами для входа и выхода газа. Рабочим электродом служила впаянная в стекло платиновая проволока диаметром 0,2 мм, длиной 10 мм и соответственно рабочей поверхностью, равной 0,06 см². Прибор термостатировался; измерения велись при температуре $25 \pm 0,2^\circ C$. Катодное отделение, в котором помещалось около 60 мл электролита, было изолировано от анодного пришлифованной пробкой. Потенциалы рабочего электрода измерялись против хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором KCl и приво-

дятся ниже. Разность потенциалов исследуемого электрода и электрода сравнения измерялась с помощью цифрового вольтметра с входным сопротивлением 5000 $M\Omega$. Расстояние между поверхностью рабочего электрода и кончиком сифона, ведущего к электроду сравнения, проверялось в отдельных опытах зрительной трубкой с точностью до $\pm 0,1$ мм и практически было не больше 0,5–0,7 мм. Для оценки величин смических падений потенциала около рабочего электрода использовались данные проводившихся нами при $t = 25 \pm 0,5^\circ C$ измерений электропроводности исследуемых растворов.

Перемешивание электролита при измерениях потенциалов осуществлялось пропусканием через него газовой смесью и, кроме того, запаянной в стекле электромагнитной мешалкой, вращавшейся со скоростью несколько сот оборотов в минуту.

Растворы NaCl или HCl готовились из «х.ч.» веществ и после освобождения от растворенного кислорода путем пропускания аргона, содержавшего не более $3 \cdot 10^{-3}\%$ кислорода, подвергались длительной катодной очистке (20–25 ч) на вспомогательном платиновом электроде. Перед введением в электролит электроды зачищались влажным стеклянным порошком и промывались раствором хромпика, после чего тщательно споласкивались дистиллированной водой.

Для приготовления раствора с заданной концентрацией SO_2 через раствор NaCl или HCl в приборе пропускалась смесь сернистого газа с аргоном соответствующего состава; сернистый газ содержал не более 0,1% нелетучего остатка и не более $2 \cdot 10^{-5}\%$ As . Перед вводом в прибор газовая смесь пропускалась через дистиллированную воду. Об окончании процесса насыщения свидетельствовало постоянство потенциала рабочего электрода. Газовая смесь образовывалась в смесителе, в который газы поступали противотоком; скорость поступления в смеситель каждого из газов измерялась реометрами.

При определении парциальных давлений учитывалось давление паров воды и атмосферное давление; поправка на гидростатическое давление не вводилась из-за ее относительной малости. Для контроля состава растворов SO_2 в ряде опытов производились измерения pH раствора (pH-метр ЛПУ-0,1, точность $\pm 0,04$ ед. pH, t измерений $25 \pm 0,2^\circ C$), а также определения посредством обратного иодометрического титрования. Данные этих измерений находились в удовлетворительном согласии с данными, полученными из показаний реометров. Поляризационные измерения проводились при непрерывном прохождении через раствор $SO_2 + Ar$ со скоростью, при которой постоянство концентрации SO_2 поддерживалось при всех поляризующихся токах.

Ниже приведены значения парциальных давлений SO_2 над насыщенными $SO_2 + Ar$ растворами 0,17 M NaCl, в которых производились описываемые ниже поляризационные измерения; во второй строке приводятся значения концентраций c_{SO_2} , практически весьма близкие к активностям и равные сумме концентраций растворенной двуокиси серы и недиссоциированной сернистой кислоты; c_{SO_2} рассчитаны из соответствующих P_{SO_2} .

Парциальное давление P_{SO_2} , мм	8,05	27	86	368	729
Расчетное значение c_{SO_2} , $M \cdot 10^2$	1,3	4,4	14	62	122

Катодные кривые φ , $\lg i$ снимались после того, как достигалось постоянное значение потенциала электрода в результате насыщения раствора смесью газов при отсутствии тока или при небольшом (1–2 μA) катодном токе. Измерения производились также и после непродолжительной катодной или анодной поляризации электрода токами не выше 1 mA/cm^2 в растворе, насыщенном газовой смесью.

На рис. 1 приведены кривые 1–5, полученные для растворов с концентрацией SO_2 , изменявшейся от $1,3 \cdot 10^{-2}$ до 1,22 M . Воспроизводимость кривых по наклону 5–10 mV , по значениям потенциала при постоянной плотности тока около 10 mV .

Из факта отсутствия газовой выделения на катоде во всех растворах, а также из сопоставления величины наклонов « b » кривых 1–5 (0,05–0,06 e) с определенными нами в тех же условиях, но при отсутствии SO_2 , коэффициентом b для выделения водорода (0,1 e) следует, что катодным процессом, соответствующим всем кривым рис. 1, является не выделение H_2 , а альтернативный процесс — восстановление SO_2 .

Путем определения зависимости φ , $\lg i$ при разных режимах перемешивания нами установлено, что восстановление SO_2 для c_{SO_2} в диапазоне $1,3 \cdot 10^{-2}$ –1,22 M при плотностях тока до $2 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ не лимитируется его доставкой к электроду.

На рис. 1 видно, что при изменении концентрации SO_2 на порядок потенциал электрода меняется приблизительно на 60 mV . Равенство наклона для зависимостей φ , $\lg i$ и φ , $\lg c$ указывает на то, что скорость процесса

восстановления SO_2 при заданном значении потенциала зависит от концентрации SO_2 в первой степени.

На рис. 2 представлена зависимость $\lg i$ от $\lg c_{\text{SO}_2}$ при двух значениях потенциала. Из рисунка видно, что значения $\Delta \lg i / \Delta \lg c_{\text{SO}_2}$ приблизительно постоянны во всем диапазоне концентраций и по своей величине близки

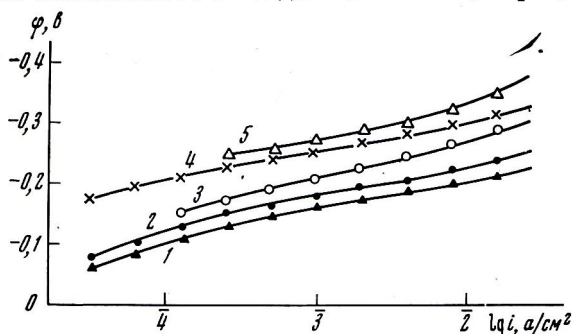


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые для растворов различных концентраций (M): 1 — 1,2; 2 — 0,62; 3 — 0,14; 4 — 0,04; 5 — 0,013

к единице. Отсюда, так же как из равенства наклонов кривых φ , $\lg i$ и φ , $\lg c$, следует, что восстановление SO_2 является реакцией первого порядка. Нами сняты также кривые φ , $\lg i$ для растворов HCl разных концентраций при различных давлениях SO_2 . На рис. 3 эти кривые сопоставлены с кривыми, полученными для растворов 0,17 M NaCl , насыщенных $\text{SO}_2 + \text{Ar}$ при таких же парциаль-

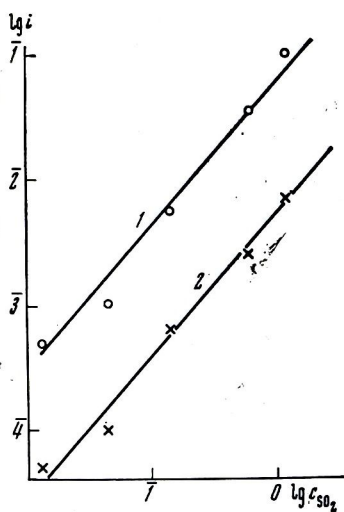


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма плотности тока от логарифма концентрации SO_2 при заданном потенциале (ϕ): 1 — 0,26; 2 — 0,20

Рис. 3. Катодные поляризационные кривые для растворов 0,17 M NaCl (1, 3, 5) и HCl (2, 4, 6), насыщенных смесью $\text{SO}_2 + \text{Ar}$ при различных P_{SO_2} и рН. P_{SO_2} (мм Hg): 1, 2 — 729; 3, 4 — 86; 5, 6 — 8; рН: 1 — 0,75; 2 — 0,25; 3 — 1,20; 4 — 0,80; 5 — 1,90, 6 — 0,80

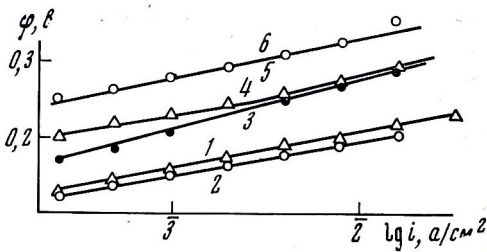
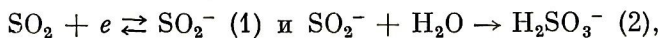


Рис. 3

Изложенным экспериментальным данным удовлетворяет следующее выражение для зависимости тока i от потенциала электрода φ и состава раствора:

$$i = k [\text{SO}_2] \cdot 10^{-\varphi/0.06}. \quad (1)$$

Это выражение может быть получено при предположении, что процесс восстановления состоит из следующих последовательных стадий:



где H_2SO_3^- — анион гидратированного мономера (HSO_2) дитионистой кислоты.

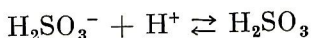
Для такого двухстадийного процесса, в котором вторая (химическая) стадия медленная, получается

$$i = k[\text{SO}_2][\text{H}_2\text{O}] e^{-\Phi F/RT}. \quad (\text{II})$$

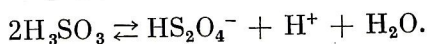
Поскольку концентрация воды в ходе процесса восстановления практически не изменяется, выражение (II) совпадает с выражением (I).

Представление о химической природе замедленной стадии, а также и о ее гомогенном характере согласуется с наблюдавшейся нами независимостью процесса электрохимического восстановления SO_2 от природы металла (Pt, Ni). Дальнейшие превращения зависят от природы возникающих при них промежуточных продуктов и от условий протекания этих процессов, в частности от pH электролита.

Нами было установлено, что потенциал катода при малых плотностях тока и при отсутствии тока зависит от концентрации продуктов катодной реакции, которыми, по-видимому, являются медленно распадающиеся дитионистая кислота и ее ионы. Схема дальнейших превращений H_2SO_3^- , согласующаяся с выражением (I) и учитывающая природу возможных конечных продуктов, может состоять из образования H_3SO_3



и последующей димеризации. Для растворов, соответствующих кривым 1—5 (рис. 1), pH ограничен значениями 0,75—1,90. В этом интервале значений pH, как следует из величин констант равновесий дитионистой кислоты с ее ионами, димеризация должна приводить к преимущественному образованию иона HS_2O_4^- , т. е.



Не исключается также возможность образования HS_2O_4^- путем последовательности стадий, включающих обратимое электрохимическое восстановление H_2SO_3^- .

Авторы выражают глубокую благодарность Б. Н. Кабанову за ценные советы при обсуждении результатов настоящей работы.

Поступила
29 апреля 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Куниин, В. Ф. Постников, Е. Ф. Дербенева, Ж. прикл. химии, 11, 776 (1938).
2. И. Ф. Иваней, Ж. прикл. химии, 13, 181 (1940).
3. F. Feher, E. Schliep, H. Weber, Z. Elektrochem., 57, 916 (1953).
4. B. Gosman, Coll. Czech. Chem. Commun., 2, 185 (1930).
5. C. Oloman, J. Electrochem. Soc., 117, 1604 (1970).
6. Y. Kolthoff, C. Müller, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2818 (1941).
7. V. Cermak, Coll. Czech. Chem. Commun., 23, 1471 (1958).
8. E. Jacobsen, D. Sawyer, J. Electroanal. Chem., 15, 181 (1967).
9. А. Г. Волошин, Электрохимия, 3, 813 (1967).