

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТА- НОВЛЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА НА ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ

Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин

В ряде работ А. И. Шлыгина с сотрудниками была показана эффективность применения новых электрохимических методик к решению некоторых вопросов адсорбции и катализа [1—4].

В настоящем исследовании была поставлена задача изучения указанными методами механизма электровосстановления и восстановления аллилового спирта. Методика эксперимента изложена в одной из предыдущих работ [1].

Были изучены реакция восстановления в адсорбционном слое водорода, скорость электровосстановления, адсорбционная способность и скорость адсорбции аллилового спирта, влияние состава электролита.

Обычно процесс электровосстановления изучался в зоне перенапряжения; в отличие от этого в данном исследовании восстановление проводилось в зоне потенциала анодное обратимого водородного значения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При восстановлении аллилового спирта в адсорбционном слое водорода, так же как и в последующих опытах, электродом-катализатором служила платинированная платина. Предварительно снималась так называемая кривая заряджения, при помощи которой определялась величина истинной поверхности и адсорбционная способность электрода по водороду. После насыщения электрода водородом и удаления избытка последнего из раствора продуванием очищенного азота вносилось определенное количество аллилового спирта и определялось изменение потенциала катализатора во времени.

Результаты эксперимента отражены на рис. 1 (кривые 1 и 2).

Как видно из рисунка, при введении в систему органического компонента реакции, имеет место резкое изменение потенциала, что естественно объяснить протеканием реакции между адсорбированным на платине водородом и молекулами аллилового спирта, так как смещение потенциала в анодную сторону указывает на уменьшение количества адсорбированного водорода на поверхности электрода. Действительно, указанное взаимодействие в адсорбционном слое водорода было установлено одним из нас при исследовании гидрирования диметилацетиленилкарбинола [2].

Однако при введении аллилового спирта нами было замечено явное выделение пузырьков водорода с поверхности электрода, особенно резко выраженное при применении в качестве электролита серной кислоты. Аналогичное явление было установлено А. И. Шлыгиным при нанесении сулемы на насыщенный водородом палладиевый электрод [5]. Необходимо отметить, что эффект вытеснения адсорбированного водорода зависит от концентрации вводимого аллилового спирта. Полное вытеснение достигается при концентрации аллилового спирта 0,0015 моль/л.

Влияние электролита сказывается не только в этом процессе. Как следует из рассмотрения соответствующих кривых, изменение потенциала при введении органического компонента в кислой среде достигает 0,25 В, в то время как в щелочной — лишь 0,16 В.

Исследование адсорбционной способности и скорости адсорбции аллилового спирта осно-

вано на том, что при введении органического вещества на полностью дегазированную поверхность должно наблюдаться изменение потенциала как вследствие ориентации при адсорбции молекул, обладающих дипольным моментом, так и уменьшения емкости двойного слоя.

Дегазация поверхности производилась электрохимическим путем при помощи анодной поляризации электрода до потенциала $+0,6$ В, после чего в электролит вводился аллиловый спирт и определялось изменение потенциала во времени.

Определение адсорбционной способности нами производилось по количеству электричества, потреблявшегося при электроокислении аллилового спирта, находящегося только на электроде в адсорбированном состоянии.

Результаты эксперимента представлены на рис. 1 кривыми 3 и 4.

Резкое изменение потенциала при введении органического компонента указывает на наличие адсорбции, протекающей со значительной скоростью.

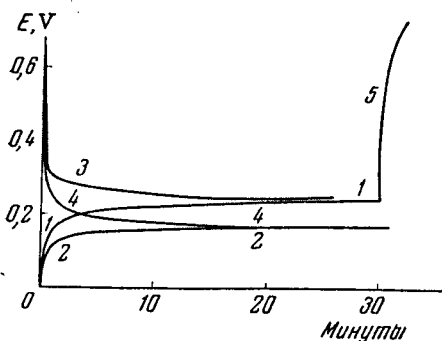


Рис. 1. Кривые 1, 3, 5 соответствуют раствору $0,1N$ H_2SO_4 ; 2, 4— $0,1N$ $NaOH$

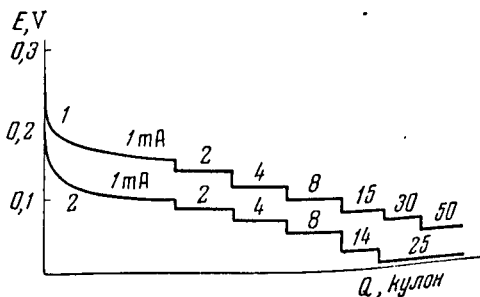


Рис. 2. Электровосстановление аллилового спирта. 1 — раствор $0,1N$ H_2SO_4 ; 2 — $0,1N$ $NaOH$

Смещение в катодную сторону, повидимому, обусловлено ориентацией молекул группой OH к поверхности.

Электровосстановление аллилового спирта изучалось при помощи снятия поляризационных кривых, причем опыты производились в области до обратимого водородного потенциала, что было возможно благодаря большой истинной поверхности электрода (10000 см^2). Вследствие этого истинная плотность тока в опытах не превышала $5 \cdot 10^{-6}$ А.

Результаты эксперимента отражены на рис. 2.

Интересно отметить, что еще аноднее обратимого водородного потенциала наблюдается явное выделение пузырьков водорода как в кислом, так и в щелочном растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По реакции в адсорбционном слое водорода мы судим о кинетике взаимодействия аллилового спирта и адсорбированного водорода. Как видно из кривой 1 (рис. 1), скорость реакции в начальный момент времени очень велика; уже в первую минуту снимается с электрода более половины водорода. Поскольку конечное значение потенциала в кислоте равняется $0,25$ В, естественно предположить, что не весь водород, находящийся на электроде, активен, так как из соответствующей кривой заряжения следует, что полное снятие водорода имеет место лишь по достижении потенциала $0,35$ В. Для доказательства справедливости этого положения после прекращения реакции в адсорбционном слое от потенциала $0,25$ В нами была снята кривая анодного заряжения (кривая 5, рис. 1). При включении анодной поляризации потенциал резко меняется до значения $0,7$ В, причем емкость оказывается даже меньшей, чем емкость обычного двойного слоя, что полностью доказывает отсутствие адсорбированного водорода на электроде.

Это обстоятельство, очевидно, обусловлено тем, что в присутствии органического вещества снижается энергия связи адсорбированного водорода, вследствие чего кривая заряжения при наличии адсорбированных органических молекул должна идти ниже, и весь водород должен сняться при потенциале 0,25 В. Действительно, при снятии катодной кривой заряжения в кислоте в присутствии аллилового спирта, т. е. когда последний присутствует на электроде только в адсорбционном слое, но не в растворе, водородная область кривой заключается в интервале 0—0,25 В.

Доказательством правильности нашего соображения является полное совпадение кривых 1 и 3 и соответственно 2 и 4 на рис. 1. Поскольку предельные значения потенциала кривых 3 и 4 соответствуют наличию на поверхности электрода лишь ориентированных молекул аллилового спирта, то это совпадение свидетельствует об отсутствии водорода и при том же предельном значении потенциала в случае кривых 1 и 2. Потенциалы 0,25 В для кислоты и 0,16 В для щелочи, очевидно, характеризуют скачок потенциала в адсорбционном слое аллилового спирта при полном насыщении поверхности. Влияние состава электролита довольно существенно, что может быть обусловлено как изменением энергии связи адсорбированного водорода, так и поведением аллилового спирта.

Интересно построить обычные кинетические кривые, показывающие изменение количества адсорбированного водорода во времени при действии органического компонента реакции. Для этого достаточно пересчитать значения потенциала соответствующих кривых 1 и 2 рис. 1 на количество водорода при помощи кривых заряжения, снятых в условиях наличия органического вещества. Эти кривые представлены на рис. 3, из которых следует, что скорость процесса в адсорбционном слое практически одинакова.

Однако, поскольку в случае кислоты имеет место явное вытеснение адсорбированного водорода, в то время как в щелочи это явление выражено слабо, можно предполагать, что активность катализатора в отношении гидрирования в щелочной среде должна быть большей, чем в кислоте.

Действительно, по нашим опытам на платиновой черни при концентрации аллилового спирта, соответствующей 1 %-ному раствору, скорость гидрирования в щелочной среде — $14,7 \text{ см}^3 \text{H}_2/\text{мин.}$, в кислоте — $5 \text{ см}^3 \text{H}_2/\text{мин.}$

Ход кривых 3 и 4 рис. 1 свидетельствует о большой скорости процесса адсорбции. Из данных по электроокислению в слое было определено предельное количество адсорбированных на электроде молекул, соответствующее приблизительно $2,5 \cdot 10^{18}$ в кислоте и $1,0 \cdot 10^{18}$ в щелочи. Считая, что при адсорбции органического вещества, молекулы которого обладают дипольным моментом, изменение потенциала пропорционально количеству адсорбированных молекул, можно приблизительно оценить скорость адсорбции. Оказывается, что в первую минуту контакта в растворе кислоты адсорбируется 80 %, а в щелочи 65 % от предельного количества.

Эффект смещения потенциала в щелочном растворе больше, чем в кислоте. Объяснить это обстоятельство большой поверхностной плотностью покрытия электрода молекулами органического вещества не представляется возможным, поскольку показано, что адсорбция аллилового спирта в щелочном растворе меньше.

По нашему мнению, это явление обусловлено тем обстоятельством,

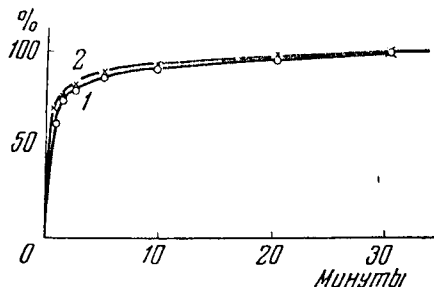


Рис. 3. Кинетика удаления водорода с электрода. 1 — раствор 0,1N H_2SO_4 ; 2 — 0,1N NaOH

что при потенциале 0,6 V платина в кислом растворе заряжена положительно, в то время как в щелочном заряд поверхности отрицателен. Поскольку при адсорбции органического вещества имеет место как эффект смещения потенциала за счет адсорбции молекул, обладающих дипольным моментом, так и одновременное уменьшение емкости, то очевидно, что в щелочном растворе оба эти эффекта складываются, в то время как в кислом растворе изменение потенциала, вызываемое адсорбируемыми диполями, уменьшено за счет его одновременного смещения в анодную сторону вследствие уменьшения емкости.

Ход поляризационных кривых электрогидрирования (рис. 2) показывает, что в присутствии аллилового спирта разряд ионов гидроксония имеет место при гораздо более катодных потенциалах, чем в чистых электролитах. Например, процесс электровосстановления в H_2SO_4 при силе тока 1 mA начинается при 0,2 V, в то время как в отсутствие аллилового спирта соответствующее значение 0,33 V. Это явление указывает на снижение энергии связи адсорбированного водорода за счет аллилового спирта, что естественно, поскольку адсорбированный водород находится в поляризованном состоянии, а адсорбированные молекулы аллилового спирта обладают дипольным моментом.

В случае электрогидрирования аллилового спирта наблюдается интересное явление видимого выделения пузырьков водорода при потенциале 0,15 V, т. е. гораздо более анодном обратимого водородного потенциала в данном растворе.

Очевидно, на тех участках поверхности, где происходит выделение газа, истинное значение потенциала даже несколько отрицательнее обратимого водородного. Измеряемый же нами более анодный потенциал обусловлен, по видимому, тем, что на участках поверхности, где имеются адсорбированные дипольные молекулы аллилового спирта, имеет место другой потенциал, значение которого примерно равно 0,25 V в кислом растворе и 0,16 V в щелочном. Таким образом, поскольку эти участки на короткое замкнуты через поверхность металла, практически измеряется какое-то суммарное среднее значение потенциала электрода.

В связи со сложностью протекания катодного процесса в присутствии аллилового спирта поляризационные кривые, снимавшиеся последовательно, несколько отличаются друг от друга. Так, в частности, потенциал начала электровосстановления аллилового спирта может меняться в интервале 0,22—0,14 V в кислом и 0,115—0,095 V в щелочном растворах, однако, это обстоятельство не затрагивает основных моментов наших рассуждений.

Сравнение поляризационных кривых 1 и 2 на рис. 2 показывает, что в щелочном растворе поляризационная кривая идет значительно ниже. Отсюда можно было бы сделать заключение, что скорость электровосстановления аллилового спирта в щелочи меньше, чем в кислоте. Однако при проведении электрогидрирования нами установлено, что выделение водорода в кислом растворе происходит более интенсивно, чем в щелочном. Так, при силе поляризующего тока в 15 mA в кислоте выход по току 65%, в то время как в щелочи он достигает 80%.

Таким образом для реакции электрогидрирования аллилового спирта увеличение энергии связи адсорбированного водорода, что имеет место в щелочном растворе, сказывается положительным образом, так как приводит к увеличению его поверхностной концентрации.

Это утверждение находится в противоречии с положением, высказанным ранее одним из нас [11, стр. 332], что для электрогидрирования наиболее активен водород с малой энергией связи. Очевидно, надо принять, что при трактовке этого вопроса необходимо учитывать и специфику органического компонента реакции.

Также необходимо отметить факт явного соответствия между вытеснением аллиловым спиртом водорода из адсорбционного слоя (соответствующим

щес изменение потенциала 0—0,22 V) и выделением водорода в виде газа при катодной поляризации в той же зоне до обратимого водородного потенциала.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс восстановления и электровосстановления аллилового спирта на платиновом электроде.

2. Показано, что при взаимодействии аллилового спирта с адсорбированным водородом одновременно протекают как процесс гидрирования, так и процесс вытеснения адсорбированного водорода, причем в кислом растворе преобладает эффект вытеснения, а в щелочном, в основном, протекает процесс гидрирования.

3. Установлен факт видимого выделения газообразного водорода при электровосстановлении аллилового спирта при потенциале более анодном, чем обратимый водородный в данном растворе, и высказано предположение о причинах данного явления.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322—334.
2. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 874, 1952.
3. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 26, 956, 1952.
4. А. И. Шлыгин и М. Е. Менжелей, Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 7, 13, 1953.
5. А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та, 139, вып. 2, 1951.