

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Э. А. Айказян и Ю. В. Плесков

В последнее время для исследования электродных процессов успешно применяется электрод в виде вращающегося диска. Этому во многом благоприятствовала развитая В. Г. Левичем [1] количественная теория конвективной диффузии, позволяющая достаточно точно рассчитать поток диффундирующих частиц к вращающемуся диску. Применение этой теории к вращающемуся дисковому электроду дает следующее выражение для плотности предельного тока, проходящего через электрод в присутствии избытка постороннего электролита:

$$i_{\text{пр}} = 0,62 n F D^{1/2} \omega^{1/2} \nu^{-1/2} c_0,$$

где n — число электронов, участвующих в процессе; F — число Фарадея; ω — угловая скорость вращения электрода; D — коэффициент диффузии реагирующих частиц; c_0 — их концентрация; ν — кинематическая вязкость раствора.

Приведенное выражение было подвергнуто экспериментальной проверке в работах Ю. Г. Сивера и Б. Н. Кабанова [2,3], а также Э. А. Айказяна и А. И. Федоровой [4]. На основе этого соотношения из полученных экспериментальных данных были вычислены коэффициенты диффузии ионов [3] и молекул [4] водорода. Вращающийся дисковый электрод был успешно применен Хогге и Крейчманом [5] для определения коэффициента диффузии ионов J_2 .

В настоящей работе вращающийся дисковый электрод использован для изучения кинетики окисления и восстановления хинона, гидрохинона, этилового и бутилового спиртов.

Исследованию окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системе хинон — гидрохинон, и влияния pH на величину ее равновесного потенциала посвящен ряд работ [6], из которых известно, что на платинированной платине равновесный окислительно-восстановительный потенциал этой системы легко устанавливается; на гладкой платине и других металлах система хинон — гидрохинон не вполне обратима. Необратимость этой системы на гладком платиновом электроде показана в работе Лорда и Рогерса [7]; авторы нашли, что потенциалы полуволи хинона, гидрохинона и хингидрона заметно различаются. На графитовом электроде эта необратимость почти полностью исчезает.

В некоторых работах окисление гидрохинона и восстановление хинона на платиновых микроэлектродах изучалось с аналитическими целями. Полиризационные кривые для этих процессов, полученные Лайтиненом и Кольтгофом [8], имеют четко выраженные предельные токи диффузии. Аналогичные кривые были получены Мюллером [9] в проточном электролите.

Как показали Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко [10], вращающийся платиновый микроэлектрод может быть успешно применен для качественного и количественного определения следов хинона и гидрохинона. Особенно четкие волны получаются в подкисленных растворах и при больших скоростях вращения электрода.

Электрохимическое окисление спиртов исследовалось в ряде работ; большинство из них посвящено выделению и изучению продуктов электролиза, но не кинетике процесса. Подробный обзор этих исследований приведен в монографии К. Брокмана [11]. В настоящей работе рассматриваются результаты, главным образом, тех работ, в которых методом поляризационных кривых в той или иной мере изучалась кинетика окисления спиртов.

Одна из первых работ, посвященных анодному окислению этилового спирта, принадлежит Дюна-Эно [12], который получил поляризационные кривые окисления этанола на платинированном платиновом электроде. Эти кривые состоят из двух слабо выраженных волн, вторая из которых лежит в области потенциалов окисления уксусного альдегида, на основании чего автор приходит к заключению, что процесс окисления спирта идет через альдегид до уксусной кислоты. Было также замечено [12], что окисление спирта на гладкой платине протекает при более положительных потенциалах, чем на платинированной платине.

Мари и Лежен [13] изучали окисление ряда спиртов: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, на электродах из платины, золота и никеля в растворах H_2SO_4 и NaOH . Поляризационные кривые в растворах щелочи характеризуются одной волной и спадом тока при потенциалах положительных IV; в кислой среде кривая состоит из двух волн. Из приведенных данных можно заметить, что перенапряжение окисления спирта на платине практически не зависит от pH раствора.

В цитированной выше работе Е. М. Скобена и Н. П. Атаманенко [10] получены полярограммы окисления этилового спирта на вращающемся платиновом микроэлектроде при помощи автоматического полирографа; кривые имеют две волны. Авторы предполагают, что первая волна соответствует окислению спирта до альдегида, а вторая — окислению последнего в уксусную кислоту.

Влияние ионов галогенидов на реакцию анодного окисления этилового спирта изучалось в работе В. Н. Модестовой [14]. Как было показано автором, прибавление хлорида и бромидов в небольших концентрациях резко снижает величину максимального тока в кислой среде. Поляризационные кривые, полученные В. Н. Модестовой, имеют одну волну в кислой среде и две в щелочной, что не согласуется с данными Мари и Лежена.

Как видно из приведенного обзора, в литературе встречаются противоречивые указания относительно формы поляризационной кривой окисления этилового спирта. Следует также отметить, что замеченная в ряде работ [12—14] вторая волна, приписываемая окислению ацетальдегида до уксусной кислоты, выражена весьма нечетко.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводились в открытой ячейке, так как использовались растворы относительно высокой концентрации по реагирующему веществу, и поэтому участие кислорода воздуха в электрохимическом процессе не могло сколько-нибудь заметно повлиять на силу тока. Вращающийся электрод представлял собой латунный стержень, к нижнему концу которого был приварен платиновый диск диаметром 5 мм. Боковая поверхность стержня и верхняя поверхность диска были изолированы стеклинной рубашкой. Вращение электрода осуществлялось при помощи мотора трехфазного тока (обеспечивающего постоянство скорости вращения независимо от небольших колебаний напряжения в сети) через систему шкивов. Скорость вращения измерялась тахометром. В настоящей работе использовались скорости от 60 до 3000 об/мин.

Перед началом съемки каждой кривой платиновый электрод подвергался попеременно катодной и анодной поляризации в 1*N* серной кислоте, чем достигалась воспроизводимость состояния поверхности электрода перед началом отдельных измерений.

Для измерений при различных температурах ячейка с раствором нагревалась струей теплого воздуха от сильной электролампы, причем скорость повышения температуры не превышала 0,3° в минуту. Значения предельных токов измерялись в интервале 20—50°C.

Применяемые вещества были подвергнуты тщательной очистке: KCl и Na_2SO_4 — двойной, а хинон и гидрохинон — тройной перекристаллизацией, H_2SO_4 и этиловый спирт-ректификат — двойной перегонке; бутиловый спирт был разогнан на колонке, причем была выделена узкая средняя фракция.

Значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление гидрохинона и восстановление хинона. Нами были сняты поляризационные кривые окисления гидрохинона на гладкой платине в растворах KCl и Na_2SO_4 , подкисленных 10^{-3} *N* H_2SO_4 , при различных скоростях вращения электрода; часть кривых представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, кривые имеют форму волны с хорошо выраженной областью предельного тока. Наклон кривых значительно меньше рассчитанного по формуле концентрационной поляризации

$$\Delta\varphi = 0,029 \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right),$$

где i — плотность тока, проходящего через электрод; $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока; $\Delta\varphi$ — сдвиг равновесного потенциала электрода при пропускании через него тока. Это указывает на некоторую необратимость процесса.

Диффузионный характер предельного тока доказывался существованием прямолинейной зависимости между плотностью тока и корнем квадратным из угловой скорости вращения электрода (рис. 2), как того требует теория В. Г. Левича.

Вычисленные с использованием формулы В. Г. Левича коэффициенты диффузии гидрохинона в различных электролитах приведены в таблице. Значения кинематической вязкости растворов взяты из [15].

Индифферентный электролит	Температура, °C	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек}$
$2N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$	21	0,59
$0,5 N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$	21	0,87
$0,1 N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$	22	0,95
$2N \text{ KCl} + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$	21	0,91

Нами была также определена зависимость коэффициента диффузии от температуры. Опыт показал, что в интервале $20-50^\circ$ ее можно приближенно считать линейной

$$D_t = D_0 [1 + \alpha(t - t_0)],$$

где D_t и D_0 — значения коэффициента диффузии при температурах, соответственно, t и t_0 , α — постоянная.

Для гидрохинона в $0,1 N \text{ KCl} + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$ α составляет 0,022, что соответствует кажущейся энергии активации 3,8 ккал/моль (при 21°).

Путем экстраполяции значений D для растворов Na_2SO_4 различной концентрации была найдена величина коэффициента диффу-

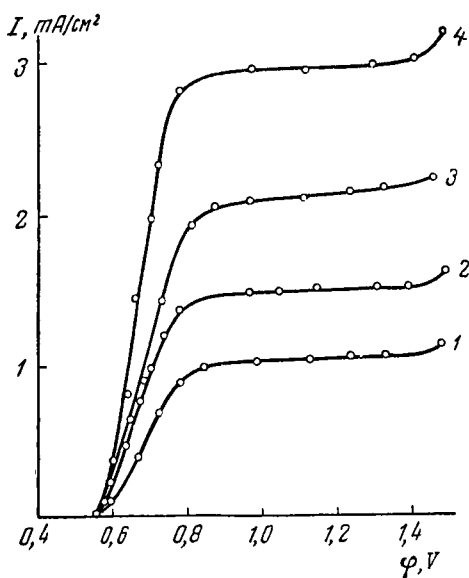


Рис. 1

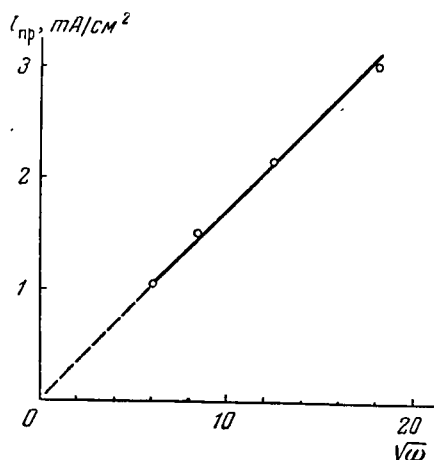


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые окисления гидрохинона в растворе $0,1 N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$. Концентрация гидрохинона $1,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Скорость вращения электрода: 1—5,9 об/сек.; 2—11,5 об/сек.; 3—25,0 об/сек.; 4—52,5 об/сек.

Рис. 2. Зависимость предельного тока окисления гидрохинона от скорости вращения электрода. Фон: $0,1 N \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} N \text{ H}_2\text{SO}_4$. Концентрация гидрохинона $1,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

зии гидрохинона в воде, которая составляет $0,95 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (при 21°).

Аналогичным способом (с введением поправки на одновременное восстановление кислорода, доля которого в измеряемом предельном токе составляет 4%) был определен коэффициент диффузии хинона в $2N \text{ KCl} +$

$+10^{-3} N H_2SO_4$, который при $21,5^\circ$ составляет $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$; температурный коэффициент α равен 0,018.

Измеренные нами коэффициенты диффузии хинона и гидрохинона удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими способами.

Так, Кальве [16], изучая диффузию гидрохинона в воде при помощи интерферометра, получил для коэффициента диффузии при 16° значение

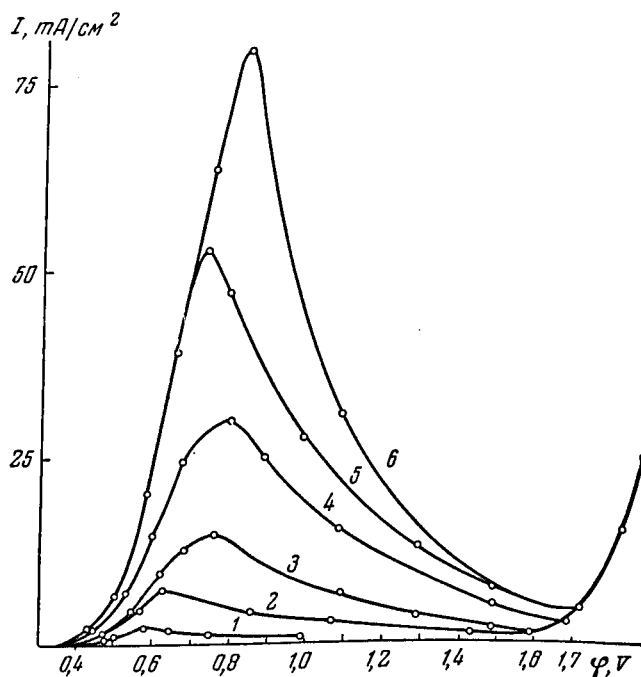


Рис. 3. Поляризационные кривые окисления этилового спирта на платинированной платине в $0,5 N$ растворе H_2SO_4 . Концентрация этанола: 1— $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2— $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3—0,1 моль/л; 4—0,25 моль/л; 5—1,0 моль/л; 6—2,5 моль/л

$0,87 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Из наших данных следует, что при этой температуре $D = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ (принимая, что значение α одинаково для воды и $0,1 N KCl$).

Для коэффициента диффузии хинона [17] приведено значение $1,30 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при $27,3^\circ$ в фосфатном буфере с вязкостью 0,925 сантипуаза. В $2 N KCl$ при 26° , имеющем такую же вязкость, коэффициент диффузии хинона, по нашим данным, составляет $1,21 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

И. П. Гохштейн любезно предоставил нам данные по коэффициентам диффузии хинона и гидрохинона, полученные по разработанному им дифференциальному методу [18]. Измеренный им коэффициент диффузии гидрохинона при 25° в растворе $0,1 N KCl + 10^{-3} N H_2SO_4$ равен $0,976 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Рассчитанная из наших данных величина D для раствора $2 N KCl + 10^{-3} N H_2SO_4$ при той же температуре (вязкость растворов почти одинакова) составляет $0,99 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Для хинона величина D при 25° в $2 N KCl + 10^{-3} N H_2SO_4$ составляет по Я. П. Гохштейну $1,185 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, наше значение D для того же раствора (экстраполированное на 25°) равно $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Таким образом, метод вращающегося дискового электрода можно считать пригодным для измерения коэффициентов диффузии органически-

веществ, предельный ток которых на электроде определяется скоростью диффузии.

Анодное окисление спиртов. Поляризационные кривые окисления этилового спирта на платинированной платине в $0,5N$ H_2SO_4 представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, кривые имеют характерный резкий максимум при $0,8$ В с последующим спадом тока. Новый подъем при $1,6$ В отвечает выделению кислорода. В $0,5 N NaOH$ кривые имеют такую же форму, но потенциал максимума лежит в области $0-0,15$ В, а величина максимального тока возрастает почти в два раза по сравнению с кислой средой. Следует отметить, что подобная форма i , φ -кривых характерна для окисления молекулярного водорода [19] и ряда органических [10] и неорганических [20] ионов и молекул на платине.

Таким образом, в отличие от некоторых предшествующих работ, поляризационные кривые окисления этанола, полученные нами, имеют одну волну как в кислой, так и в щелочной среде, а плотность тока значительно выше, чем во всех цитированных работах, в которых окисление производилось на платинированной платине. Последнее обстоятельство указывает на то, что электрод, применявшийся в нашей работе, имел более активную поверхность.

По-видимому, наличие только одной волны на поляризационных кривых в наших опытах можно объяснить тем, что на достаточно активном платиновом электроде потенциалы окисления этанола и ацетальдегида близки между собой. Последний вывод был подтвержден снятием поляризационной кривой окисления ацетальдегида, которая, как оказалось, также имеет максимум при потенциале около $0,9$ В.

Изменение потенциала окисления спирта при переходе от $0,5 N NaOH$ к $0,5 N H_2SO_4$ составляет $0,7-0,75$ В, что примерно соответствует сдвигу потенциала водородного электрода при изменении pH на 12 единиц. На такую же величину изменяется в зависимости от pH и обратимый потенциал системы $C_2H_5OH - C_2H_4O$. Судя по этим данным, перенапряжение процесса окисления спирта на платине мало зависит от pH, что согласуется с результатами работы [13]. Это обстоятельство позволяет предположить, что медленная стадия процесса окисления протекает с участием ионов гидроксила или кислорода, адсорбированного на платине, и заключается, возможно, в окислении спирта адсорбированным на платине кислородом, либо в дегидрировании спирта с последующей ионизацией образующегося адсорбированного атомарного водорода или переходом его в воду. Для уточнения этого вывода необходимо более подробное исследование зависимости положения волны окисления спирта от pH раствора.

Исследование влияния размешивания на величину максимального тока i_{max} показывает, что последняя при концентрациях спирта $0,1-2,5$ моль/л не зависит от скорости вращения электрода, и уже при небольших скоростях величина тока во много раз меньше рассчитанной по формуле В. Г. Левича. Это указывает, что скорость окисления этилового спирта на платине определяется не диффузией, а некоторой кинетической стадией процесса. Последний вывод подтверждается и тем, что на гладкой платине величина максимального тока приблизительно в 150 раз меньше, чем на платинированной, при аналогичной форме поляризационных кривых. Наконец, температурный коэффициент скорости реакции значительно выше,

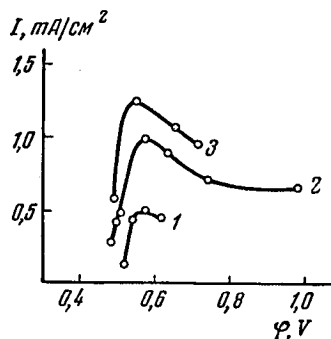


Рис. 4. Влияние размешивания на скорость окисления этилового спирта при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Фон: $0,5 N H_2SO_4$. Скорость вращения электрода: 1 — 53,2 об./сек.; 2 — 12,4 об./сек.; 3 — 2,9 об./сек.

чем для диффузионных процессов. Он составляет 0,06, что соответствует кажущейся энергии активации 10,3 ккал/моль.

Представляет особый интерес тот факт, что при низких концентрациях спирта ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) размешивание оказывает некоторое влияние на скорость окисления, а именно, с повышением скорости вращения электрода максимальный ток падает (рис. 4). Такая необычная зависимость плотности тока от интенсивности размешивания указывает на наличие своеобразного автокаталитического эффекта. Возможно, что какой-то промежуточный нестабильный продукт окисления, являясь более сильным восстановителем, чем исходный спирт, разрушает окисленную пленку на платине и увеличивает активность электрода, а вследствие этого и скорость окисления. В результате размешивания продукты окисления удаляются из околоэлектродного слоя, концентрация восстановителя у поверхности электрода падает, и каталитическая активность платины снижается. Поэтому с увеличением скорости вращения электрода максимальный ток уменьшается. Этот эффект исчезает при более высоких концентрациях спирта, возможно, из-за заполнения поверхности электрода адсорбированными молекулами спирта. Каталитическое действие продуктов окисления наблюдалось и при окислении анилина на угольных анодах [21].

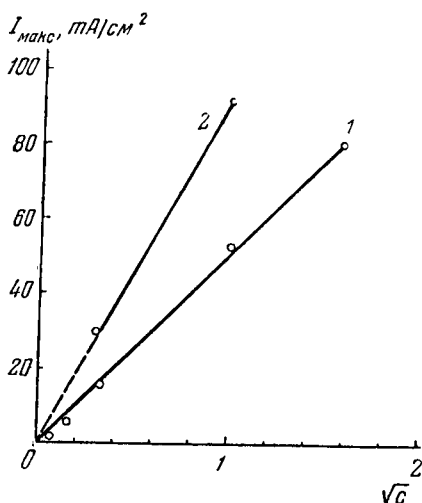


Рис. 5. Зависимость максимального тока от концентрации этилового спирта. Фон: 1 — 0,5 N H₂SO₄; 2 — 0,5 N NaOH

восходящей ветви кривой, медленной стадией процесса является какая-то из стадий собственно электрохимической реакции, по-видимому, протекающей, как было указано выше, с участием адсорбированного кислорода. При потенциалах более положительных, чем потенциал максимума (0,7—0,8 В), скорость окисления лимитируется уже стадией, предшествующей электрохимической, вероятно, связанной с процессом адсорбции спирта платиной. В пользу последнего вывода говорит и найденная экспериментально зависимость между максимальным током и концентрацией: $i_{\max} = c^{0,5}$.

Исходя из представлений о роли адсорбционной стадии в процессе окисления, можно объяснить спад тока при более высоких положительных потенциалах. Адсорбция спирта протекает, вероятно, с достаточно большой скоростью только на активных участках поверхности. Уменьшение числа активных участков при более положительных потенциалах, как это было показано на примере окисления молекулярного водорода в работе А. П. Фрумкина и Э. А. Айказина [19], приводит к пассивации платины и к уменьшению скорости процесса.

Нами было также исследовано влияние анионов на скорость окисления спирта. При этом использовались KCl, KBr и NH₄CNS в кислой среде и KCl, KBr и KJ в щелочной. Полученные результаты представлены на рис. 6 и 7. В согласии с результатами В. Н. Модестовой [14], в кислой среде максимальный ток резко падает при добавлении Cl⁻, Br⁻ и CNS⁻;

Зависимость максимального тока окисления этанола от его концентрации иллюстрируется рис. 5. Как видно, эта зависимость может быть приблизительно охарактеризована степенной функцией с показателем 0,5.

Полученных результатов недостаточно для полного выяснения механизма процесса, но они все же позволяют сделать некоторые выводы относительно кинетики окисления спирта:

При потенциалах, соответствующих

в щелочной среде влияние анионов, кроме J^- , выражено значительно слабее.

Снижение скорости окисления спирта в присутствии перечисленных анионов можно объяснить по аналогии с подобным явлением, наблюдаемым при процессе пассивации водорода [19]. Cl^- , Br^- , J^- и CNS^- обладают повышенной способностью к адсорбции на платине, в результате которой

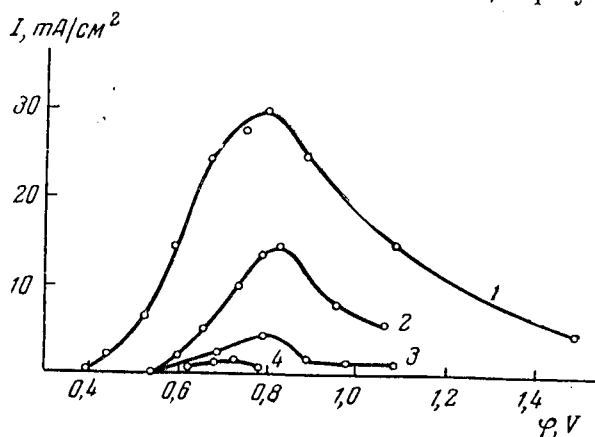


Рис. 6. Влияние анионов на окисление этилового спирта в кислой среде. Концентрация спирта 0,25 моль/л. Фон: 1—0,5 N H_2SO_4 ; 2—0,5 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-2}$ N KCl ; 3—0,5 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-1}$ N KBr ; 4—0,5 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 10^{-2}$ N NH_4CNS

наступает пассивация электрода. Пассивирующее действие растет в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$ в соответствии с увеличением адсорбционной способности. С ростом положительного потенциала адсорбция анионов возрастает, и эффект пассивации увеличивается.

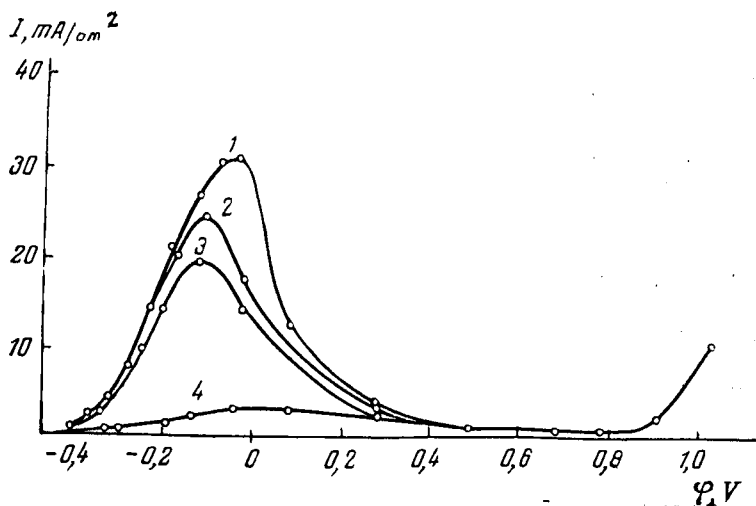


Рис. 7. Влияние анионов на окисление этилового спирта в щелочной среде. Концентрация спирта 0,1 моль/л. Фон: 1—0,5 N NaOH ; 2—0,5 N $\text{NaOH} + 0,25$ N KCl ; 3—0,5 N $\text{NaOH} + 0,25$ N KBr ; 4—0,5 N $\text{NaOH} + 10^{-2}$ N KJ

В щелочной среде окисление спирта происходит при таких потенциалах, при которых поверхность платины заряжена, вероятно, отрицательно. Это препятствует адсорбции анионов, и их влияние сказывается меньше, чем в кислой среде, в которой окисление спирта протекает на положительно заряженной поверхности.

8. H. Laitinen, I. Kolthoff, Journ. Phys. Chem., 45, 1061, 1941.
9. O. Müller, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2992, 1947.
10. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, Зав. лаб., 15, 1291, 1949.
11. К. Брокман, Электрохимия органических соединений. Процессы электрохимического окисления и восстановления, Химтеоретиздат, 1937.
12. O. Dony-Neault, Zs. Elektrochem., 6, 533, 1900.
13. C. Marie, G. Lejeune, Journ. chim. phys., 26, 237, 1929.
14. В. Н. Модестова, Влияние галоидных анионов на течение некоторых электрохимических реакций, Диссертация, 1952.
15. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
16. E. Salvat, Journ. chim. phys., 44, 47, 1947.
17. C. Lin, E. Denton, H. Gaskill, G. Putnam, Ind. Eng. Chem., 43, 2136, 1951.
18. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952.
19. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН, 100, 315, 1955.
20. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.
21. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1101, 1950.

THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION AND REDUCTION OF SOME ORGANIC COMPOUNDS AT THE ROTATING DISC ELECTRODE

E. A. Aikazyan and Yu. V. Pleskov (Moscow)

Summary

The kinetics of the anodic oxydation of hydroquinone and ethyl and butyl alcohols and of the cathodic reduction of quinone were investigated with the help of a rotating disc electrode. Diffusion coefficients were calculated from the values of diffusion limiting currents on the basis of V. Levich's theory; the diffusion coefficients of hydroquinone and quinone in 2N KCl at 21° C are equal resp. to $0,91 \cdot 10^{-5}$ and $1,10 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec.

The velocity of oxydation of ethanol and butanol on platinum at sufficiently high positive potentials is limited by the activated adsorption step and decreases with increasing anodic polarisation. At small ethanol concentration ($5 \cdot 10^{-3}$ M) the oxydation rate decreases with increasing rotation speed which points to an autocatalytic mechanism of the process.