

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ НА ПЛАТИНЕ

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Электроокисление органических соединений является наименее изученной областью электрохимии. Благодаря сложности анодных процессов, их механизм твердо не установлен даже для простейших реакций. Так, до настоящего времени еще не создана теория перенапряжения при выделении кислорода. Очевидно, вскрытие истинного механизма электроокисления требует изучения промежуточных стадий процесса с применением разнообразных современных методик.

В последние годы одним из нас был разработан ряд электрохимических методов, позволяющих получить новые данные о характере отдельных стадий электрохимического процесса и показана их эффективность [1]. В связи с этим была поставлена задача изучения механизма электроокисления различных спиртов и альдегидов с применением указанных методов.

В настоящей работе приводятся материалы по электроокислению этилового спирта на платинированной платине в кислых растворах. Процесс электроокисления этилового спирта исследовался неоднократно [2], однако механизм его до настоящего времени однозначно не установлен.

Адсорбция этилового спирта. Как известно, этиловый спирт хорошо адсорбируется на самых различных металлах. Изучение его адсорбции на ртути электрокапиллярным методом показало, что адсорбируемость этилового спирта увеличивается по мере увеличения его концентрации. Максимум электрокапиллярной кривой смещается в положительную сторону и тем больше, чем больше концентрация спирта. Так, для концентрации 9 моль/л смещение максимума достигает значения 0,15V. При адсорбции молекулы спирта ориентируются положительным концом диполя (группой C_2H_5) в поверхности.

Адсорбция этилового спирта на платине изучалась нами следующим образом:

Большой платинированный электрод поляризовался до потенциала 0,5V при котором на поверхности электрода отсутствуют адсорбированные газы. Затем в ячейку вводился этиловый спирт, и по смещению потенциала электрода изучался процесс адсорбции. После достижения предела адсорбции, характеризовавшегося установлением постоянного потенциала, раствор сливался в ток азота, электрод промывался и в чистом растворе 0,1 N серной кислоты снималась анодная кривая заряджения.

Указанная кривая представлена на рис. 1.

Сравнение кривых 1 и 2 показывают, что электроокисление этилового спирта, находящегося лишь в адсорбированном состоянии, начинается при потенциале +0,45 V, т. е. в условиях, когда на электроде еще отсутствует адсорбированный кислород. Наблюдаемая задержка заканчивается при потенциале +0,55 V, при этом имеет место электроокисление спирта до ацетальдегида, поскольку, как нами будет показано ниже, электроокисление последнего протекает при более анодном потенциале.

По количеству электричества, затрачиваемого на электроокисление спирта, можно рассчитать количество адсорбированных молекул последнего. Расчет показывает, что в данных условиях спирт покрывает 50 % поверхности.

Сравнение водородных участков (до потенциала $+0,35$ V) кривых 1 и 2 рис. 1 показывает, что адсорбция спирта и водорода в значительной мере происходит на одних и тех же центрах, так как в присутствии спирта спирт вытесняет водород с центров платины с относительно малым значением адсорбционного потенциала.

Одновременно наблюдается уменьшение скорости ионизации адсорбированного водорода и скорости разряда ионов гидроксония*.

Сравнение количества электричества, затрачиваемого на изменение потенциала от $+0,55$ V до начала выделения молекулярного кислорода в присутствии адсорбированного спирта и в его отсутствие, приводит к выводу, что четыре кулона затрачены на окисление образовавшегося ацetalдегида в уксусную кислоту. Задержки на кривой заряджения, соответствующей этому процессу не наблюдается. По-видимому, эта реакция протекает с малой скоростью и имеет место во всем интервале потенциалов, начиная от $0,7$ V до начала выделения кислорода.

В одной из предыдущих работ одним из нас был предложен метод изучения адсорбируемости, характера адсорбции и ее скорости по изменению потенциала платины при введении органического вещества на дегазированную (электрохимическим путем) поверхность [1]. Этот метод был использован нами для изучения адсорбции этилового спирта. В ячейку, заполненную $0,1$ N серной кислотой, где находился платиновый электрод при потенциале $0,5$ V, вводился этиловый спирт, и определялось изменение потенциала во времени. Кривая зависимости потенциала от времени контакта спирта с поверхностью приводится на рис. 2. Естественно предположить, что смещение потенциала является следствием одновременно протекающих двух процессов.

Как уже было указано, при адсорбции спирта на ртути, его молекулы ориентируются положительными концом диполя к поверхности, что должно привести к смещению потенциала в положительную сторону (на $0,15$ V).

С другой стороны, при адсорбции спирта должна уменьшаться емкость двойного электрического слоя, и так как в кислых растворах при данном потенциале ($0,5$ V) поверхность платины заряжена положительно, потенциал должен также возрастать. Однако, как это следует из рис. 2, при введении этилового спирта наблюдается резкое изменение потенциала в отрицательную сторону, что указывает на наличие третьего эффекта, который, по нашему мнению, заключается в электронном взаимодействии

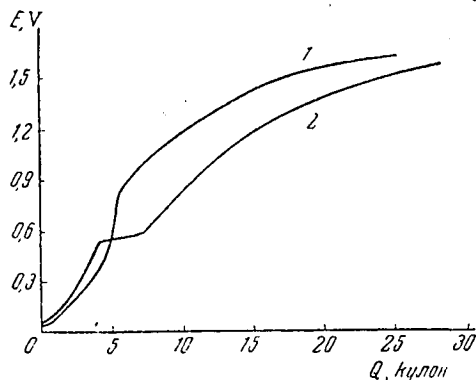


Рис. 1. Кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества в $0,1$ N H_2SO_4 : 1 — заряджение электрода в отсутствие адсорбированного спирта; 2 — заряджение электрода в присутствии адсорбированного спирта

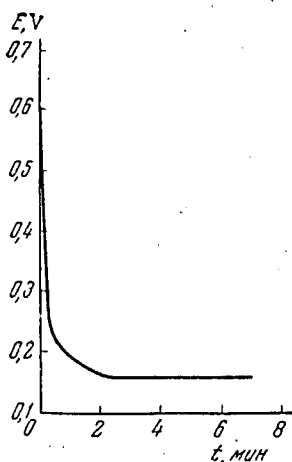


Рис. 2. Кривая зависимости потенциала от времени контакта этилового спирта с дегазированной поверхностью платины

же также возрастать. Однако, как это следует из рис. 2, при введении этилового спирта наблюдается резкое изменение потенциала в отрицательную сторону, что указывает на наличие третьего эффекта, который, по нашему мнению, заключается в электронном взаимодействии

* Эти данные взяты из дипломной работы студентки МГУ Т. М. Козловской.

между молекулами спирта и металлом. Это взаимодействие сводится к переходу электронов от молекул спирта к электроду, в результате чего последний заряжается отрицательно, а адсорбированные молекулы спирта превращаются в положительные молекулярные ионы. Скорость этого процесса оказывается значительной, так как основное падение потенциала наблюдается лишь в течение первой минуты.

Электроокисление этилового спирта. Электроокисление проводилось путем анодной поляризации платинированной платины в растворе серной кислоты, содержащей этиловый спирт.

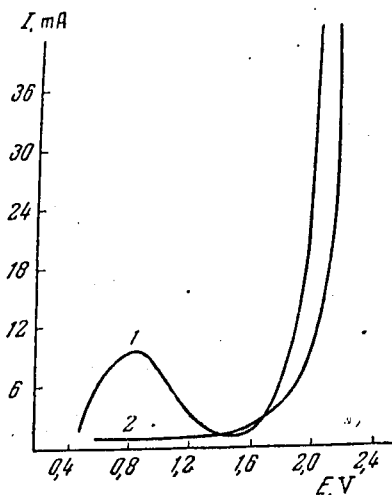
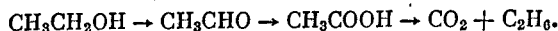


Рис. 3. Поларизационные кривые в 1N H_2SO_4 : 1— $CH_3CH_2OH \cdot 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2— $CH_3CHO \cdot 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Поларизационные кривые, характеризующие зависимость между силой тока и соответствующим значением потенциала, показывают, что электроокисление этилового спирта начинается уже при потенциале +0,4 В, т. е. в условиях, когда на поверхности отсутствует адсорбированный кислород. Поларизационные кривые изображены на рис. 3*.

Как видно из рис. 3 (кривая 1), с увеличением потенциала сила тока, а следовательно, и скорость электроокисления возрастают, достигая максимального значения при потенциале +0,9 В, после чего имеет место спад силы тока, достигающий своего предельного значения при потенциале 1,3 В. Скорость реакции, в конечном счете, уменьшается в 10 раз. При дальнейшем увеличении потенциала скорость реакции вновь возрастает, и после достижения потенциала в 2 В наблюдается выделением молекулярного кислорода. Перенапряжение этого процесса в присутствии спирта увеличивается на 0,28 В. Электроокисление этилового спирта на платине является сложной реакцией с рядом промежуточных стадий. Основная схема может быть представлена следующим образом:

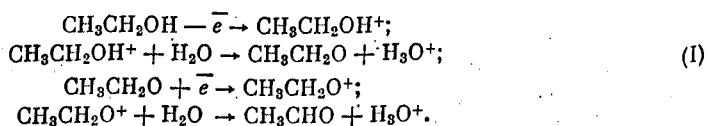


Вскрытие истинного механизма такого процесса, как правило, невозможно без предварительного изучения отдельных его стадий.

Нами установлено, что в зоне потенциалов до начала выделения кислорода электроокисление уксусной кислоты на платине не происходит. Это следует из сопоставления кривых заряжения, снятых в отсутствие уксусной кислоты и в ее присутствии в растворе, которые оказываются идентичными.

Электроокисление ацетальдегида, как это видно из рис. 3, протекает с очень малой скоростью и практически не зависит от потенциала. Лишь при достижении его значения в 1,5 В наблюдается ускорение процесса.

По нашему мнению, электроокисление этилового спирта до ацетальдегида в кислых растворах протекает по электронно-радикальному механизму согласно схеме:



* Кривые рис. 3 снимались с платинового электрода видимой поверхностью в 2,0 см².

По-видимому, вторая и четвертая стадии практически не зависят от потенциала и протекают быстро, а лимитирующей стадией процесса является отрыв первого электрона от молекулы спирта. Если это так, то скорость реакции (I) должна зависеть от потенциала. Уравнение скорости будет выражаться следующей формулой:

$$I = k' [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_s e^{\alpha F E / RT}, \quad (1)$$

где $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_s$ — концентрация спирта на поверхности. Отсюда, решая уравнение относительно E , полагая $\alpha = 0,5$ и подставляя значения соответствующих величин, приходим к следующему выражению:

$$E = k + 0,115 \lg I - 0,116 \lg [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_s. \quad (2)$$

При большой концентрации спирта третий член уравнения можно считать постоянным, и тогда формула примет вид:

$$E = K + 0,116 \lg I, \quad (3)$$

т. е. при изменении силы тока в 10 раз изменение потенциала должно соответствовать 0,116 В. В начальной стадии электролиза при изменении силы тока от одного до 10 мА, как показали измерения, изменение потенциала равно 0,120 В, что делает вероятными применимость приведенной формулы, а следовательно, и справедливость утверждения об электронном механизме электроокисления спирта. При дальнейшем увеличении силы тока имеет место большая поляризуемость электрода, и этот эффект непрерывно увеличивается по мере возрастания силы тока. Например, при изменении силы тока от 4 до 40 мА изменение потенциала составляет уже 0,23 В.

Согласно уравнению (2), это явление указывает на уменьшение поверхностной концентрации этилового спирта за счет образующегося ацетальдегида. Таким образом, если уравнение (2) применимо, зависимость между потенциалом и силой тока (скоростью реакции) должна выражаться кривой, проходящей через максимум, что и наблюдается на опыте (рис. 3).

На восходящей ветви поляризационной кривой отражено преимущественное влияние энергии активации ионизации молекул спирта, а на нисходящей — преимущественное влияние уменьшения концентрации адсорбированного спирта. Если это так, то можно ожидать значительного уменьшения скорости процесса при введении в систему ацетальдегида, который, являясь менее реакционноспособным, чем спирт, в то же время частично вытесняет молекулы спирта с поверхности.

Как следует из рис. 4, это предположение оправдывается.

При введении в систему ацетальдегида в равной концентрации со спиртом электроокисление последнего, по-видимому, не имеет места, так как поляризационная кривая в этом случае идентична с кривой для чистого ацетальдегида.

С другой стороны, увеличение концентрации спирта должно привести к резкому возрастанию скорости реакции и смещению потенциала спада в анодную сторону. Это предположение также оправдывается. При концен-

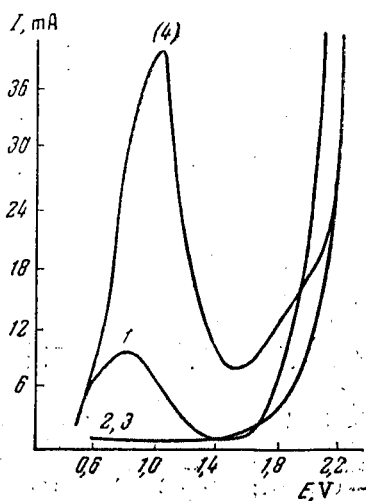


Рис. 4. Поляризационные кривые в 1N H_2SO_4 : 1 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — CH_3CHO $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$ (1 : 1); 4 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 9 моль/л.

трации спирта 9 моль/л скорость реакции увеличивается в 5 раз, и потенциал спада смещается в анодную сторону на 0,1 V (рис. 4). Это обстоятельство не может быть объяснено увеличением диффузии и скорости адсорбции спирта. Значительное увеличение концентрации спирта не изменяет потенциала начала электроокисления, и на поляризационной кривой не появляется площадка диффузионного тока.

Интересно отметить, что при относительно малой начальной концентрации спирта ($7 \cdot 10^{-2}$ моль/л) спад силы тока при потенциале 1,3 V приводит к значению последней, совпадающей с силой тока, наблюдаемой при электроокислении чистого ацетальдегида (см. кривые 1 и 3 рис. 4). Это обстоятельство указывает на то, что в данных условиях (при потенциале свыше 1,3 V) будет получаться уксусная кислота, причем лимитирующей стадией суммарного процесса является электроокисление альдегида.

В концентрированных растворах спирта максимальный спад тока в несколько раз превышает значение, наблюдаемое при электроокислении

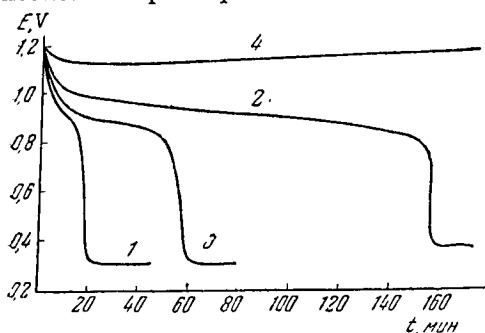


Рис. 5. Кривые зависимости потенциала от времени контакта органического компонента реакции в окисленной поверхности платины: 1 — CH_3OH ; 2 — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; 3 — CH_3CHO ; 4 — CH_3COOH .

ацетальдегида, т. е. имеет место одновременное получение (с переходом в раствор) как ацетальдегида, так и уксусной кислоты, однако ацетальдегида должно образовываться в несколько раз больше.

При потенциале 1,9 V кривые 3 и 4 (рис. 5) пересекаются, а следовательно, при этом потенциале и в дальнейшем будет образовываться исключительно уксусная кислота. Таким образом результаты эксперимента приводят к выводу, что при обсуждении механизма и скорости электрод-

ного процесса, наряду с потенциалом, необходимо учитывать соотношение адсорбируемости и реакционной способности исходного и промежуточного продуктов. Принципиального различия между платинированной и гладкой платиной не установлено. Применение платинированного электрода приводит лишь к уменьшению истинной плотности тока, что позволяет со значительной скоростью проводить электродный процесс при меньших значениях потенциала. В данном случае это благоприятствует получению ацетальдегида.

О к и с л е н и е э т и л о в о г о с п и р т а. По мнению некоторых авторов [3, 4], электроокисление спирта протекает путем непосредственного его взаимодействия с адсорбированным кислородом или кислородными соединениями, и роль электрохимической (электронной) стадии сводится лишь к получению их на платине. Малая вероятность этого предположения прежде всего следует из установленного нами факта мгновенного спада потенциала при размыкании поляризующего тока в различных частях поляризационных кривых. Падение потенциала происходило до значения +0,35 V, что указывает на отсутствие на электроде адсорбированного кислорода и тем более кислородных соединений, при протекании процесса электроокисления спирта. В связи с этим нами специально исследовалось взаимодействие этилового спирта, а также ацетальдегида и уксусной кислоты с адсорбированным кислородом по следующей методике.

Электрод насыщался кислородом, после чего растворенный в жидкости кислород удалялся путем длительного пропускания азота через систему. Затем, в ячейку вводился этиловый спирт и по изменению потенциала опре-

делялась скорость его взаимодействия с адсорбированным кислородом*. Результаты опытов отражены на рис. 5, где по оси абсцисс отложено время контакта спирта с поверхностью электрода.

Как видно из рисунка, этиловый спирт реагирует с адсорбированным кислородом очень медленно. Весь кислород снимается с поверхности платины спиртом спустя лишь 2,5 часа после начала опыта.

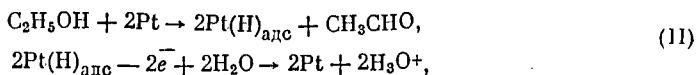
Отсюда следует, что если бы лимитирующей стадией процесса электроокисления спирта являлась реакция между адсорбированным кислородом и спиртом, то кислород накапливался бы на поверхности платины в значительных количествах, а потому при размыкании поляризующего тока спад потенциала проходил бы медленно, примерно по кривой 2 рис. 5. На том же рисунке изображена кривая, характеризующая скорость окисления ацетальдегида адсорбированным кислородом. Скорость окисления ацетальдегида оказывается в несколько раз больше скорости окисления этилового спирта, в то время как электроокисление ацетальдегида протекает в несколько раз медленнее. Это обстоятельство несовместимо с предположением об электроокислении спирта поверхностными окислами.

Выше указывалось, что начало электроокисления спирта имеет место при потенциале $+0,4$ V, когда еще отсутствует адсорбированный кислород; что предопределяет невозможность электроокисления спирта адсорбированным кислородом. Окисление платины в отсутствие спирта наступает при потенциале свыше $+0,7$ V, в присутствии спирта, очевидно, этот процесс должен иметь место при еще более анодном потенциале.

Скорость «разряда» молекул воды уменьшается как за счет их вытеснения с поверхности молекулами спирта (экранировка поверхности), так и за счет уменьшения энергии связи адсорбированного кислорода.

Действительно, добавочное перенапряжение при выделении кислорода в присутствии спирта, как выше указывалось, достигает значения $+0,28$ V.

Таким образом только при сильно анодных потенциалах, предшествующих выделению кислорода, на поверхности электрода образуется адсорбированный кислород, так как при размыкании поляризующего тока при потенциале свыше 2 V, действительно, наблюдается медленное изменение потенциала. Электроокисление этилового спирта в кислых растворах по схеме:



т. е. путем дегидрирования, маловероятно, так как при этом реакция должна протекать при потенциалах, указывающих на наличие водорода на поверхность платины.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс электроокисления этилового спирта на платинированной платине в кислой среде.

2. Показано, что поляризационная кривая проходит через максимум, причем потенциал начала спада тока зависит от концентрации спирта и для концентрации 9 моль/л равняется 1 V.

3. Высказано мнение, что электроокисление этилового спирта до ацетальдегида на платине в кислой среде протекает по электронно-радикальному механизму согласно схеме (I).

4. Спад тока, т. е. уменьшение суммарной скорости электроокисления, обусловлен уменьшением поверхностной концентрации этилового спирта за счет образующегося ацетальдегида.

5. При употреблении платинированной платины в случае большой концентрации этилового спирта в зоне потенциала до $+0,65$ V должен

* Поскольку кислород является электромоторно активным газом, его удаление с поверхности должно сопровождаться смещением потенциала в сторону более отрицательных значений.

получаться только ацетальдегид; при более анодном потенциале одновременно образуются ацетальдегид и уксусная кислота, и, наконец, при значении потенциала свыше 1,9 V создаются условия для получения чистой уксусной кислоты.

6. Установлено, что участие адсорбированного кислорода или поверхностных окислов платины в процессе электроокисления спирта если и имеет место, то только в зоне далекого перенапряжения.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953.
2. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Перевод под редакцией В. В. Стендера, Химтеоретиздат, 1937.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
4. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.

THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS AND ALDEHYDES ON PLATINUM. ON THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF ETHYL ALCOHOL

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

Summary

This study is devoted to investigating the mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol on platinum. It was shown that the reaction proceeds according to an electronic and radical mechanism without the participation of adsorbed oxygen or surface compounds of oxygen and platinum. The existence of a drop in current strength in the process due to a blocking of the surface by the aldehyde formed, was established.