

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АДЕЛЬГИДОВ НА ПЛАТИНЕ

III. О ФОРМЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, в литературе содержатся весьма противоречивые данные относительно формы поляризационных кривых окисления этилового спирта на платине. Так, например, некоторыми авторами получены поляризационные кривые, характеризующиеся двумя максимумами в кислой среде и одним — в щелочной [1], другими получены кривые с одним максимумом в кислой среде и двумя в щелочной [2]. Отмечены также случаи, когда поляризационные кривые окисления этилового спирта характеризуются одним максимумом как в щелочном, так и в кислом растворах.

Вскрытие причины такого несоответствия, а также выяснение условий, при которых получаются кривые той или иной формы, представляет несомненный интерес.

Полученный нами экспериментальный материал позволяет высказать в настоящей статье некоторые соображения по данному вопросу.

Экспериментальная часть

На рис. 1 и 2 приведены поляризационные кривые, полученные на большом платинированном платиновом электроде в отсутствие перемешивания, а также на вращающемся платинированном диске *. Как видно из рисунков, кривые имеют два максимума, один при потенциале 0,9 В, а второй ** при 1,25 В, сопровождающиеся значительными спадами силы тока.

В литературе подобные спады связывают, как правило, с пассивацией электрода кислородом [3] либо с тормозящим действием специфически адсорбирующихся анионов [4].

Эти два положения объясняют некоторые экспериментальные данные, но, по нашему мнению, они недостаточны в общем случае, и, особенно, когда поляризационная кривая имеет сложный характер. Так, например, когда процесс протекает в зоне потенциала, предшествующей выделению молекулярного кислорода (как это имеет место в наших опытах), то наличие двух максимумов на поляризационной кривой не может быть объяснено только появлением адсорбированного кислорода, так как при данных потенциалах платинированная платина не покрыта даже монослоем кислорода [5].

Мы предполагаем, что два спада силы тока, наблюдающиеся на приведенных выше поляризационных кривых, вызваны различными причинами. Первый спад при потенциале 0,9 В вызван тормозящим действием нами. Промежуточного продукта — ацетальдегида, образующегося в процессе

* Большой электрод имел видимую поверхность в 20 см², а вращающийся диск — 0,2 см².

** Значения потенциала везде даны по обратимому водородному электроду в том же растворе.

электроокисления этилового спирта, а второй спад при потенциале 1,3 В обусловлен появлением на электроде адсорбированного кислорода. Доказательством этого предположения является целый ряд экспериментальных фактов.

Так, если в процессе электроокисления этилового спирта потенциал электрода поддерживать постоянным (например, при 0,6 В, когда нет адсорбированного кислорода), то сила тока непрерывно падает во времени, что может быть только следствием накопления на поверхности электрода промежуточного продукта, мало реакционноспособного при данном потенциале. Малая реакционная способность ацетальдегида, по сравнению со спиртом, следует из того, что максимальный ток для него в несколько раз меньше, и непосредственное прибавление ацетальдегида в систему,

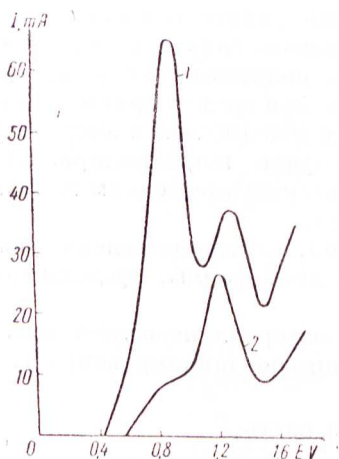


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления в 1 N H_2SO_4 в отсутствие перемешивания: 1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$; 2 — CH_3CHO

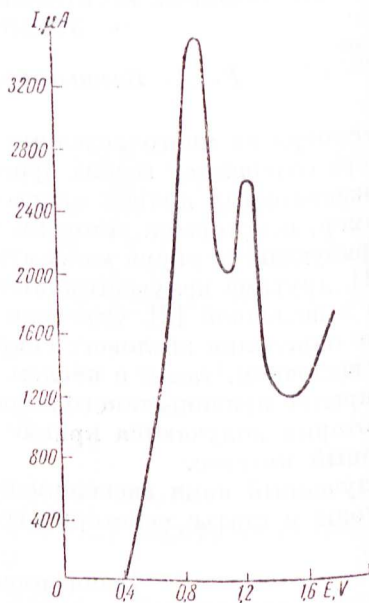


Рис. 2. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1 N H_2SO_4 на вращающемся платинированном диске при концентрации спирта 1 моль/л

содержащую спирт, приводит к замедлению скорости электроокисления. В связи с этим нами были проведены следующие опыты.

К растворам одной и той же концентрации спирта добавлялись различные количества ацетальдегида, и каждый раз подбиралась такая сила тока, которая поддерживала постоянным потенциал электрода около его значения в точке первого максимума. Эта зависимость максимального тока от количества содержащегося в системе ацетальдегида отражена на рис. 3.

Как следует из рисунка, наличие в системе уже 5 % ацетальдегида приводит к резкому снижению максимального тока.

Аналогичный эффект наблюдался и при окислении этилового спирта молекулярным кислородом в присутствии платиновой черни. В специальную ячейку, заполненную 1 N H_2SO_4 , вносилась навеска платиновой черни. После насыщения системы молекулярным кислородом вводился этиловый спирт, содержащий в качестве добавки ацетальдегид, и при интенсивном встряхивании системы (1000 качаний в минуту) определялось количество потребляемого кислорода. Полученная указанным образом зависимость скорости окисления спирта от количества содержащегося в системе ацетальдегида * отражена на рис. 4.

* Данные для каждой концентрации добавленного альдегида получены с новой навеской катализатора одного и того же образца.

Как видно из рассмотрения рисунка, и в данном случае уже 5% альдегида приводит к сильному снижению каталитической активности.

Существенным является также и то, что первый максимум может смещаться по оси потенциала либо в анодную, либо в катодную сторону. Это в значительной степени зависит от первоначальной концентрации спирта.

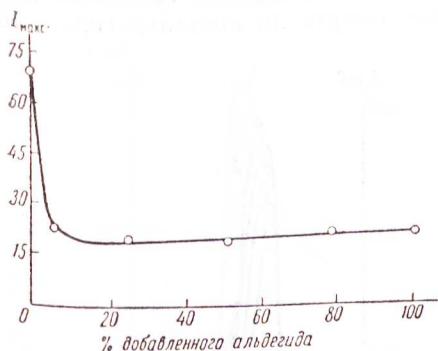


Рис. 3. Кривая зависимости максимального тока электроокисления этилового спирта в 1N H_2SO_4 от количества ацетальдегида, содержащегося в системе

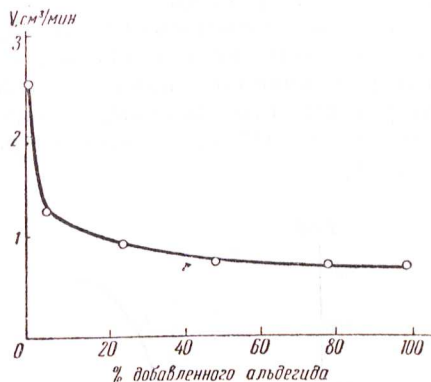


Рис. 4. Кривая зависимости скорости каталитического окисления этилового спирта в 1N H_2SO_4 от количества ацетальдегида, содержащегося в системе

Как уже указывалось [6], большая исходная концентрация спирта приводит к смещению максимума в анодную сторону.

На рис. 7 приведена поляризационная кривая, полученная на вращающемся дисковом электроде, когда концентрация спирта мала — 10^{-3} моль/л. В этом случае первый максимум наблюдается уже при потенциале 0,6 V.

Убедительным и наглядным доказательством того, что второй спад тока (при потенциале 1,3 V) вызван кислородом, служат опыты с электродом, предварительно отравленным ртутью. Если на таком электроде проводить электроокисление этилового спирта, то видимое почернение поверхности, связанное с окислением ртути, наблюдается при потенциале 1,3 V, т. е. в точности соответствует началу второго спада силы тока. Наконец, при отключении тока на второй нисходящей ветви поляризационной кривой потенциал электрода сохраняет значение, характерное для окисленной платины.

Таким образом два спада силы тока, наблюдающиеся на поляризационной кривой окисления этилового спирта, вызваны как пассивацией электрода адсорбированным кислородом, так и тормозящим действием промежуточного продукта.

Наряду с кривыми, характеризующимися двумя максимумами, нами были получены также и поляризационные кривые с одним максимумом [6].

Наличие на поляризационных кривых окисления этилового спирта одного или двух максимумов, по нашему мнению, является вполне закономерным явлением и отражает частные случаи сложного процесса электроокисления.

Опыт показывает, что форма поляризационной кривой окисления этилового спирта определяется промежуточным продуктом — ацетальдегидом.

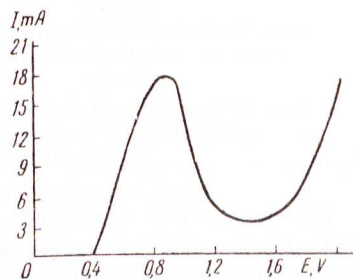


Рис. 5. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1N H_2SO_4 в отсутствие перемешивания на малоактивном электроде

дом, скорость электроокисления которого зависит от состояния поверхности.

Если электроокисление ацетальдегида протекает на данной поверхности с незначительной скоростью, то поляризационная кривая этилового спирта, полученная на этом электроде, имеет один максимум, при потенциале 0,9 В (рис. 5).

Если же электроокисление ацетальдегида протекает с заметной скоростью, но меньшей чем электроокисление спирта до ацетальдегида, то поляризационная кривая этилового спирта имеет два максимума: один при потенциале 0,9 В, а второй при 1,3 В (рис. 1).

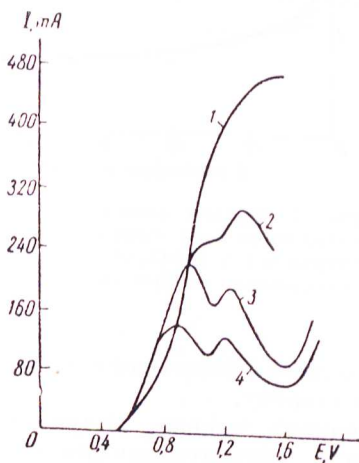


Рис. 6

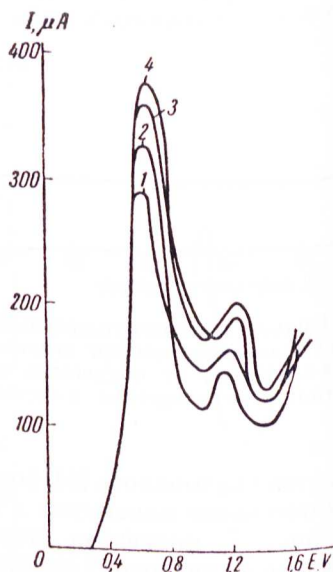


Рис. 7

Рис. 6. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1 N H_2SO_4 в отсутствие перемешивания на предварительно активированном электроде

Рис. 7. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 1 N H_2SO_4 на вращающемся платинированном диске при: 1 — 240 об/мин., 2 — 780 об/мин.; 3 — 3200 об/мин.; 4 — 5000 об/мин.

Наконец, если электроокисление ацетальдегида происходит со скоростью, не меньшей чем скорость электроокисления спирта, то в этом случае максимум при потенциале 0,9 В отсутствует, и получающаяся поляризационная кривая характеризуется лишь одним максимумом при потенциале 1,3 В. Такого типа поляризационную кривую можно реализовать путем предварительной активации электрода при интенсивной анодной и катодной обработке. Указанные кривые изображены на рис. 6.

Необходимо отметить, что последовательное снятие ряда поляризационных кривых приводит к постепенному появлению двух максимумов (рис. 6), что указывает на временный характер активации.

Все эти факты мы объясняем на основе представлений об электронно-радикальном механизме электроокисления этилового спирта и ацетальдегида.

Как уже отмечалось, электроокисление ацетальдегида протекает с участием радикалов $[OH]$.

Активация электрода снижает перенапряжение разряда молекул воды, в результате чего образование радикалов $[OH]$ происходит с большей скоростью и при более близком к катодному потенциале. Увеличение скорости образования $[OH]$ приводит к возрастанию скорости электроокисления ацетальдегида. В этом случае электроокисление этилового спирта не тормозится промежуточным продуктом, и поляризационная кривая

показывает лишь спад тока, вызванный адсорбированным кислородом (при потенциале 1,3 В).

На менее активном электроде скорость образования радикалов $[\text{OH}]$, а вместе с тем и скорость электроокисления ацетальдегида меньше. В этом случае начинает сказываться тормозящее действие промежуточного продукта, и поляризационная кривая окисления спирта может иметь два спада тока: один, вызванный альдегидом (при 0,9 В), другой — кислородом

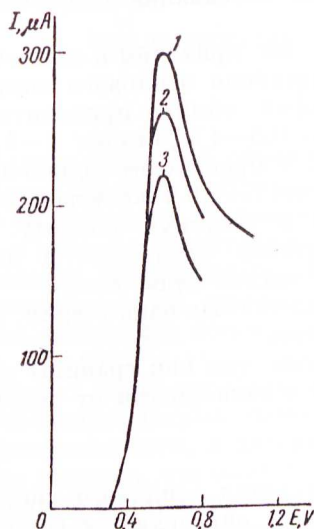


Рис. 8. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 0,5 N H_2SO_4 при последовательном увеличении числа оборотов. Концентрация спирта $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — 240 об/мин.; 2 — 780 об/мин.; 3 — 3200 об/мин.

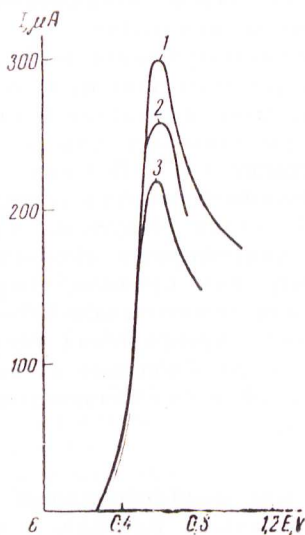


Рис. 9. Поляризационные кривые окисления этилового спирта в 0,5 N H_2SO_4 при последовательном уменьшении числа оборотов. Концентрация спирта $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л: 1 — 3200 об/мин.; 2 — 780 об/мин.; 3 — 240 об/мин.

(1,3 В). На малоактивном электроде, на котором окисление ацетальдегида протекает с очень малой скоростью, будет наблюдаться лишь один максимум при 0,9 В.

Необходимо отметить, что спады тока, вызванные блокировкой поверхности промежуточными продуктами, наблюдаются не всегда. Так, например, такие спады не будут наблюдаться при снятии полярограмм на каплюющем ртутном электроде, поскольку в данном случае происходит непрерывное обновление поверхности.

Наиболее выгодными условиями для установления спадов, вызванных продуктами реакции, являются: малая реакционная способность промежуточного вещества по отношению к исходному, большая или во всяком случае достаточная его адсорбируемость, малый объем раствора и наличие большого электрода, малая концентрация исходного вещества.

Опыты по влиянию перемешивания на скорость электроокисления этилового спирта проводились нами на вращающемся платинированном дисковом электроде в 1 N H_2SO_4 при малых концентрациях спирта (10^{-3} моль/л) и при вращении диска в пределах 100—5000 об/мин. Результаты изображены на рис. 7. Как следует из рисунка, увеличение скорости вращения приводит лишь к незначительному возрастанию максимального тока.

Необходимо отметить, что в определенных условиях максимальный ток (при вращении) может снижаться, однако это уменьшение не связано с влиянием вращения. Так, если, не подвергая электрод предварительной очистке, в том же растворе снимать подряд серию поляризационных кри-

вых, непрерывно увеличивая скорость вращения диска, то можно наблюдать снижение максимального тока, и на этом основании прийти к (неправильному) выводу об отрицательном влиянии вращения на скорость процесса (рис. 8). Однако если в аналогичных условиях проводить опыты при непрерывном уменьшении скорости вращения, то и в этом случае максимальный ток падает (рис. 9). Следовательно, независимо от скорости вращения, максимальный ток при электроокислении этилового спирта может снижаться, по-видимому, вследствие пассивации электрода промежуточным продуктом.

Обобщая полученный опытный материал, мы приходим к заключению, что при рассмотрении процесса электроокисления этилового спирта на платинированной платине в кислых растворах обычно приходится различать три зоны потенциала. Первая зона 0,5—1 V, вторая 1—1,6 V и третья свыше 1,6 V. В зоне потенциала до 1 V происходит только превращение этилового спирта в ацетальдегид. В зоне 1—1,6 V включается новая стадия — стадия окисления ацетальдегида в уксусную кислоту. Здесь процесс лимитируется скоростью превращения альдегида, и переход в эту зону, как правило, сопровождается спадом силы тока.

Начиная от потенциала 1,6—1,7 V, включается еще одна стадия, стадия дальнейшего превращения уксусной кислоты.

Однако это обобщение не является строгим, так как границы указанных областей могут значительно смещаться в зависимости от активности электрода.

Выводы

1. Форма поляризационной кривой окисления этилового спирта на платинированной платине в серной кислоте определяется состоянием поверхности электрода.
2. На активных электродах поляризационная кривая имеет лишь один спад тока, связанный с появлением адсорбированного кислорода.
3. На малоактивных электродах поляризационная кривая окисления спирта имеет также один спад тока, вызванный тормозящим действием промежуточного продукта — ацетальдегида, и продуктами его полимеризации.
4. На электродах со средней активностью поляризационная кривая имеет два спада тока, вызванные как промежуточным продуктом, так и адсорбированным кислородом.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
26. I. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Marie, G. Lejeune, J. Chim. phys., 26, 237, 1929.
2. В. Н. Модестова, Диссертация, 1952.
3. К. Н. Розенталь и В. Н. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1163, 1953.
4. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, 100, 315, 1955.
5. А. Д. Обручева, Ж. физ. химии, 26, 1952.
6. Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 31, 1957.

MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS AND ALDEHYDES ON PLATINUM

III. ON THE SHAPE OF THE POLARIZATION CURVES FOR THE OXIDATION OF ETHYL ALCOHOL

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

Summary

The shape of the polarization curves for the oxidation of ethyl alcohol on platinized platinum in sulphur acid is determined by the condition of the electrode surface. In the case of active electrodes the polarization curve exhibits only a single depression in current associated with the appearance of adsorbed oxygen. A single depression is also exhibited by electrodes of low activity, caused by the inhibiting action of the intermediate, acetaldehyde. In the case of moderate activity electrodes two current depressions are exhibited, caused both by the intermediate and by adsorbed oxygen.