

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ
И ЭЛЕКТРОВΟΣСТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПЛАТИНЕ

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Применение ряда оригинальных методик, разработанных А. И. Шлыгиным с сотрудниками, к изучению процессов электровосстановления и электроокисления на платинированной платине позволяет более глубоко и детально изучить также и процессы непосредственного взаимодействия органических веществ с электродом. В более ранних работах А. И. Шлыгина [1] взаимодействие органических веществ с электродом рассматривалось лишь с точки зрения адсорбции их на электроде, поскольку вообще адсорбция диполей на электроде должна приводить к изменению потенциала последнего. Однако исследования, проведенные нами в последнее время, дают более точные представления о взаимодействии органических молекул с электродом, что и является темой данной статьи.

В настоящей работе наряду с другими методами исследования применялся, в частности, следующий. Электрод из платинированной платины поляризовался анодно в 0,1 N H_2SO_4 , насыщенной азотом, до потенциала 0,5 — 0,6V по обратимому водородному электроду в данном растворе. Благодаря этому достигалась полная его дегазация в отношении электрохимически активных газов (H_2 , O_2). Затем вводилось исследуемое органическое вещество и определялось изменение потенциала электрода во времени.

В данной работе приведены материалы по исследованию поведения некоторых соединений с тройной и двойной связью, одноатомных спиртов, альдегидов, кислот и соединений ароматического ряда.

Для некоторых веществ (этиловый спирт, коричный спирт, нитрозо-бензол, ацетальдегид) смещение потенциала наблюдалось в катодную сторону, в то время как для других (нитрометан, нитробензол) потенциал смещался в анодную сторону.

Как видно из соответствующих кривых рис. 1, для всех указанных веществ мгновенно наблюдалось резкое смещение потенциала с постепенным замедлением скорости; в конечном счете потенциал достигал стационарного значения, характерного для данного вещества.

Интересно отметить, что ряд неорганических веществ (SO_2 , SO_3 , HSO_3) характеризуется той же зависимостью изменения потенциала во времени, как это следует из рассмотрения рис. 2.

Поскольку в условиях наших опытов вводимое вещество могло взаимодействовать лишь с дегазированной поверхностью электрода, естественно предположить, что взаимодействие молекул с электродом, приводящее к изменению потенциала последнего, может быть обусловлено лишь ориентированной адсорбцией молекул на электроде и изменением емкости двойного слоя при адсорбции.

Однако рассмотрение наблюдавшейся зависимости изменения потенциала при введении исследуемых веществ не может быть объяснено ни тем, ни другим процессом.

Так, в случае этилового спирта потенциал, как указывалось выше, резко смещался в катодную сторону. Однако известно из электрокапил-

лярных явлений, что этиловый спирт адсорбируется положительным концом диполя, т. е. при адсорбции дает смещение потенциала нулевого заряда в анодную сторону. Изменение емкости двойного слоя ввиду наличия положительных зарядов платины также должно приводить к изменению потенциала в анодную сторону.

Таким образом, ни тот, ни другой процесс в данном случае не могут дать смещения потенциала в катодную сторону, и единственным процессом, который может предопределить в этом случае смещение потенциала, является, очевидно, процесс электронного взаимодействия между молекулами спирта и электродом. Отсюда ясно, что мгновенное катодное смещение

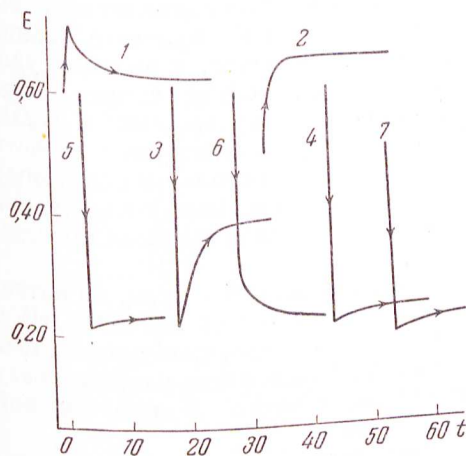


Рис. 1

Рис. 1. Кривые зависимости потенциала от времени контакта органических веществ с дегазированной поверхностью платины при контакте с 1 — $C_6H_5NO_2$; 2 — CH_3NO_2 ; 3 — C_6H_5NO ; 4 — C_2H_5OH ; 5 — $C_6H_5CHCHCH_2OH$; 6 — $C_6H_5CHCHCHO$; 7 — CH_3CHO

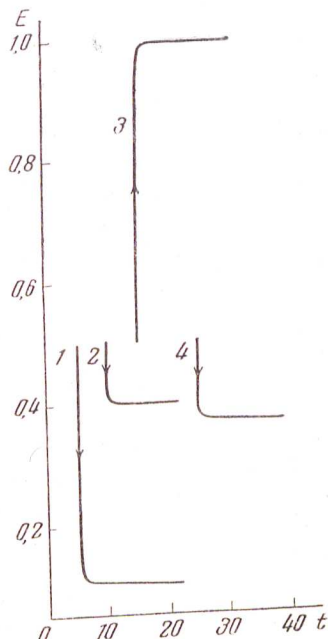


Рис. 2

Рис. 2. Кривые зависимости потенциала от времени контакта неорганических веществ с дегазированной поверхностью платины: 1 — в 1 N растворе Na_2SO_3 ; 2 — в 1 N растворе $NaHSO_3$; 3 — в 1 N растворе $Na_2SO_3 + 1 N H_2SO_4$; 4 — в растворе $SO_2 + H_2O$

ние потенциала связано с отдачей электронов молекулами спирта электроду.

Как известно, каждый металл характеризуется определенным критическим уровнем электронов, что предопределяет определенную работу выхода электрона с поверхности металла. С другой стороны, естественно предположить, что различные молекулы обладают определенными как занятыми, так и свободными электронными уровнями, а следовательно, и определенной работой отщепления или присоединения электронов.

В зависимости от соотношения указанных энергетических уровней электронов в молекуле и работы выхода электрона с электрода должен иметь место переход электронов от молекулы к электроду, или наоборот. Например, факт смещения потенциала при введении C_2H_5OH в отрицательную сторону говорит о том, что основной электронный уровень в молекуле спирта лежит выше (в энергетическом смысле), чем критический уровень электронов электрода, т. е. работа выхода электронов из металла больше, чем работа отрыва электрона из молекулы спирта.

Очевидно, что в случае нитрометана критический электронный уровень в металле выше, чем незанятый электронный уровень в молекуле.

Исследование смещения потенциала на дегазированной поверхности электрода при введении различных веществ открывает возможность сразу же судить о способности данного вещества восстанавливаться или окисляться по электронному механизму и о скорости протекания данного процесса. Смещение в этом случае потенциала электродов в катодную сторону говорит о ясно выраженных восстановительных свойствах исследуемого вещества и, наоборот, смещение потенциала в анодную сторону — о его окислительной способности. Наличие большой скорости этого процесса приводит к выводу о возможности обмена электронами между электродом и молекулами вещества без предварительной адсорбции последних и о вероятности проявления в данном случае туннельного механизма.

Процесс адсорбции на дегазированной поверхности платины при наличии интенсивного двойного слоя не может протекать быстро, так как сильное поле двойного слоя в сильной степени должно тормозить проникновение молекул к электроду. Действительно, из электрокапиллярных измерений известно, что смещение потенциала от точки нулевого заряда приводит к уменьшению адсорбции, и, в конечном счете, к полному удалению адсорбированного вещества, что, например, в случае спирта достигается при смещении потенциала на $+0,3\text{V}$. Поэтому внесение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на дегазированной поверхности в наших опытах происходит уже в области его десорбции (при удалении на $0,4-0,5\text{V}$ от точки нулевого заряда платины).

Для экспериментального подтверждения высказанных соображений об отсутствии адсорбции при быстром смещении потенциала были проведены следующие опыты.

Электрод поляризовался в $0,1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, насыщенной азотом, до потенциала $0,6\text{V}$; затем вводилось исследуемое вещество ($0,1\text{ мл C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и измерялось значение потенциала. Потенциал мгновенно, как указывалось выше, смещался в катодную сторону до $0,3\text{V}$. После этого раствор сразу же сливался в ток азота, электрод промывался чистой децинормальной H_2SO_4 , и снималась обычная кривая заряжения.

Кривая оказалась идентичной с кривой заряжения, снятой в отсутствие спирта, в то время как кривая заряжения, полученная при сливании раствора через 15 мин. после введения этилового спирта (времени, достаточного для адсорбции спирта на электроде) показала при потенциале $0,55\text{V}$ задержку, связанную с электроокислением адсорбированных молекул спирта.

Таким образом имеет место парадоксальный случай: не адсорбция является необходимой предварительной стадией в электрохимическом процессе, а, наоборот, электрохимический процесс (взаимодействие электронного характера) делает возможным протекание адсорбции.

Кроме того, уже сам факт значительного смещения потенциала при введении исследуемых веществ на дегазированной поверхности электрода, составляющего $0,5\text{V}$ и более, указывает на обмен электронами между молекулами вещества и электродом, поскольку наибольшее смещение максимума электрокапиллярной кривой при адсорбции составляет $0,2-0,3\text{V}$ (для случая $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в условиях наших опытов $\approx 0,15\text{V}$).

Детально этот вопрос может быть изучен при помощи осциллографического исследования, но уже наши исследования показали, что основное падение потенциала происходит в первые несколько секунд.

Если правильно то, что электронный обмен происходит между электродом и молекулами, находящимися лишь во внешней обкладке двойного электрического слоя (на расстоянии, обеспечивающем возможность проявления туннельного эффекта, т. е. не свыше $10\text{ \AA}$), то в опытах кривых должен быть участок более медленного изменения потенциала, указывающий на характер и интенсивность адсорбционного процесса.

В этой связи особый интерес представляют кривые 3, 4, 5 и 7 рис. 1, где после быстрого изменения потенциала в катодную сторону наблюдался обратный, значительно более медленный процесс в анодную сторону.

Поскольку из электрокапиллярных измерений известно, что C_2H_5OH адсорбируется положительным концом диполя, естественно предположить, что медленное смещение потенциала в анодную сторону при введении спирта, равно как при введении вышеуказанных веществ, связано с их адсорбцией на поверхности электрода. Для других веществ (см. кривые 2 и 6 на рис. 1), где ориентация диполей при адсорбции приводит, очевидно, к изменению потенциала в ту же сторону, что и обмен электронами, наблюдалось изменение потенциала в одну сторону. Но, как видно из рисунков, и в том и в другом случае адсорбционный эффект выражен намного слабее в сравнении с эффектом электронного взаимодействия.

Во всех случаях при введении исследуемых веществ на дегазированной поверхности электрода в конечном счете устанавливался стационарный

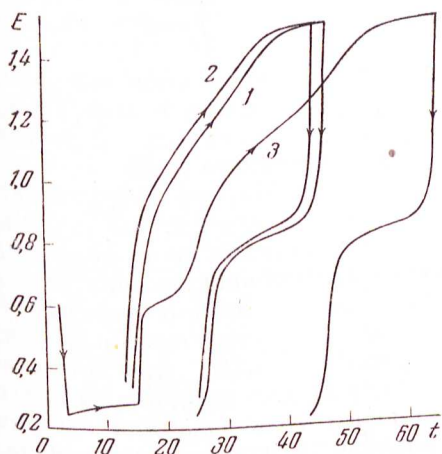


Рис. 3

Рис. 3. Кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества в 0,4 N H_2SO_4 кривые: 1 — зарядки электрода в отсутствие адсорбированного спирта; 2 — зарядки, полученные при поляризации электрода после быстрого удаления спирта из раствора; 3 — зарядки в присутствии адсорбированного спирта

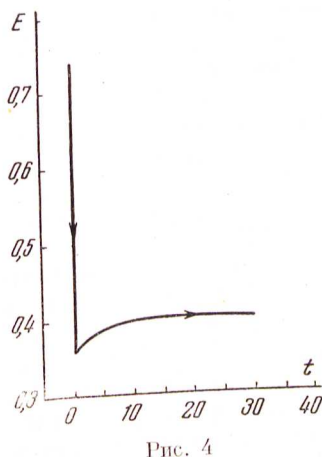


Рис. 4

Рис. 4. Кривая зависимости потенциала от времени контакта с поверхностью ртутного электрода

потенциал, характерный для данного вещества. Иногда он оказывался близким к обратимому окислительно-восстановительному потенциалу (например, для SO_2 , C_2H_5OH хингидрона). В других случаях этого не наблюдалось.

Существенным является тот факт, что введение исследуемых веществ при разных потенциалах электрода вызывает изменение общего смещения потенциала. Это лишний раз подтверждает вывод о том, что основное смещение потенциала не обусловлено адсорбцией вещества, ибо в противном случае смещение потенциала было бы всегда приблизительно постоянным.

Таким образом, исходя из высказанных нами соображений, можно прийти к выводу, что в отличие от каталитических химических процессов, где адсорбция является необходимой и предварительной стадией катализа, электрохимическая реакция не обязательно должна протекать на поверхности электрода, т. е. через адсорбционное состояние.

Поскольку зона потенциалов, при которых возможна адсорбция, довольно ограничена, хотя и специфична для различных адсорбирующихся веществ, можно в общем утверждать, что удаление от точки нулевого заряда на 0,5 — 1,0V должно приводить к десорбции вещества с поверхности электрода. В то же время известно, что многие реакции электро-восстановления и особенно электроокисления органических веществ

протекают с достаточной скоростью лишь при очень высоких катодных или анодных значениях потенциала, т. е. при удалении до 2, а иногда и более вольт от точки нулевого заряда (например, электроокисление CH_3COOH на платине, как известно, проходит при потенциале 3,5 — 4,0 V по н. в. э. в данном растворе, т. е. при удалении от точки нулевого заряда более чем на 3V).

Нам кажется совершенно очевидным, что электроокисление и электровосстановление в этом случае должно происходить по электронному механизму без предварительной адсорбции вещества на электроде, что вполне вероятно при наличии туннельного механизма. Поскольку явления обмена электронами между веществом и электродом до сих пор не учитывались в электрокапиллярных исследованиях, в то время как адсорбция многих органических веществ изучалась этим методом весьма эффективно, представляло также интерес исследовать описанные нами явления на электрокапиллярной установке.

В наших исследованиях методика снятия электрокапиллярной кривой в присутствии органического вещества была несколько изменена, так как при снятии обычной электрокапиллярной кривой потенциал на ртутный мениск накладывается уже в присутствии органического вещества в растворе и при этом не учитываются изменения в системе при введении органического вещества. Опыт проводился следующим образом. Не включая поляризации, фиксировался ртутный мениск в определенном положении шкалы. Затем снималась обычным путем электрокапиллярная кривая фона. Далее поляризация отключалась, и, судя по изменению высоты ртутного столба, потенциал возвращался к исходному значению. После этого в отсутствие поляризации к фону добавлялось исследуемое вещество. Изменение высоты ртутного столба в этом случае дает при помощи кривой фона представления об изменении потенциала электрода при введении данного вещества. Убедившись в неизменяемости потенциала, снималась обычная электрокапиллярная кривая в присутствии органического вещества.

Нами исследовалось введение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в раствор 0,2N NH_4NO_3 , причем, как указывалось выше, предварительно снималась электрокапиллярная кривая 0,2 N NH_4NO_3 .

Основываясь на изменении ртутного столба при введении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 0,2N NH_4NO_3 , можно заключить, что потенциал в этом случае, так же как и на платинированной платине в 0,1N H_2SO_4 , резко смещается в отрицательную сторону (до 0,1V по н. к. э.). Точное смещение потенциала ртутного электрода при введении этилового спирта определялось на установке для снятия кривых заряжения, где исследовался ртутный электрод относительно большой поверхности (стеклянный чашеобразный электрод с химически чистой ртутью вакуумной перегонки). Потенциал изменялся относительно водородного электрода в данном растворе, и смещение его при введении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ составляло 0,4V в катодную сторону. Изменение потенциала при адсорбции в этом случае составляло 40—50 mV.

Электрокапиллярная кривая 0,2N NH_4NO_3 в присутствии этилового спирта снималась далее обычным путем. Кривая имела вполне стандартный вид с значительным понижением поверхностного натяжения и со сдвигом максимума электрокапиллярной кривой в положительную сторону на 0,1V.

Отдача электронов молекулами спирта электроду идентична в этом случае катодной поляризации последнего. Поэтому форма электрокапиллярной кривой, даже с учетом электронных взаимодействий между электродом и веществом, остается без изменений. В этом одновременно и достоинство и недостаток электрокапиллярного метода, ибо эффект смещения потенциала при электронном взаимодействии, на который он не реагирует, в несколько раз больше изменения потенциала за счет адсорбции.

Выводы

1. Изучено непосредственное взаимодействие молекул некоторых органических и неорганических веществ с дегазированной поверхностью большого платинового электрода, т. е. с поверхностью, лишенной электрохимически активных газов.

2. Показано наличие непосредственного обмена электронами между молекулами вещества и электродом. При этом в зависимости от вещества переход электронов наблюдался как с молекулы на электрод (C_2H_5OH , CH_3CHO и др.), так и в обратном направлении (CH_3NO_2 , $C_6H_5NO_2$).

3. Процесс обмена электронами происходит настолько быстро, что не успевает произойти адсорбция молекул на электроде. Высказано предположение, что первый процесс протекает по туннельному механизму.

4. Данным методом исследования можно изучать также адсорбцию дипольных молекул и их ориентацию при адсорбции. Интересно отметить, что в ряде случаев лишь благодаря обмену электронами между электродом и веществом осуществляется возможность протекания адсорбции с заметной скоростью.

5. Явление электронного обмена между электродом и молекулами вещества имеет место и при электрокапиллярных исследованиях, но в силу особенности метода снятия электрокапиллярных кривых не называется на их форме.

6. Высказано предположение о возможности протекания электрохимических реакций без предварительной адсорбции вещества на электроде.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин. Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.

THE MECHANISM OF THE ELECTROOXIDATION AND ELECTROREDUCTION
OF SOME COMPOUNDS ON PLATINUM. I

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

Summary

In the previous work an electrochemical investigation has been made into the electrooxidation and electroreduction of a number of compounds on platinized platinum with the aid of a method developed by A. I. Shlygin. The existence of direct electron exchange between the molecules of the compound and the electrode has been demonstrated and an interpretation of this phenomenon has been given. It has also been indicated that electron exchange between the electrode and molecules of the substance occurs too in electrocapillary studies. It has been suggested that electrochemical reactions may occur without preliminary adsorption of the compounds on the electrode.