

УДК 541.138.3:547

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. ВЫХОДЦЕВА, Л. Н. НЕКРАСОВ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЛУОРЕНОНА
НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ВИСМУТА
И АМАЛЬГАМИРОВАННОГО ЗОЛОТА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ**

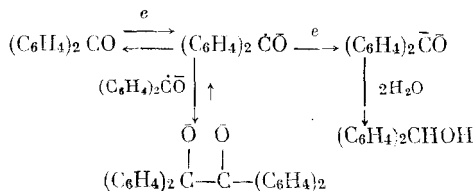
(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 IV 1975)

В работе ⁽¹⁾ было исследовано электровосстановление ряда ароматических карбонильных соединений на металлах с высоким перенапряжением водорода (Au, Hg(Au), Sn, Pb, In, Cd) и обнаружено определенное влияние природы катода на кинетические закономерности данного процесса. Настоящая статья посвящена изучению кинетики электровосстановления флуоренона (C₆H₄)₂CO на электродах из висмута и амальгамированного золота в водно-спиртовых щелочных растворах. Механизм этой реакции на всех вышеперечисленных металлах, за исключением висмута, известен ^(1, 2), а полученные недавно данные о структуре двойного слоя и явлениях адсорбции на висмутовом электроде ^(3, 4) дают возможность более детально и на основе количественного подхода рассмотреть причины влияния природы металла на скорость электродного процесса.

Для проведения исследований использовались методы вращающегося дискового и дискового электрода с кольцом ⁽⁵⁾. Амальгамирование золота проводилось перед каждым опытом. Поверхность висмутового электрода (чистота Bi 99,9995%) обрабатывалась механически тонким стеклянным порошком, и перед внесением в рабочий раствор электрод подвергался катодной поляризации в растворе фона при потенциале на 0,3—0,4 в отрицательнее потенциала нулевого заряда Bi ⁽⁶⁾. Для получения воспроизводимых поляризационных измерений рабочие растворы и растворы фона подвергались дополнительной очистке специально приготовленным активированным углем, предварительно выдержанным в растворе аналогичного состава ⁽⁷⁾. В результате ошибка измерения потенциала полуволны восстановления деполяризатора на дисковых электродах из Bi и Hg(Au) не превышала ±5 мВ. Все потенциалы даны в вольтах против насыщенного каломельного электрода.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые восстановления флуоренона на вращающихся дисковых электродах из амальгамированного золота и висмута в растворе 0,1 N КОН+0,1 N KF при 8 M концентрации этилового спирта. Независимо от природы металла флуоренон восстанавливается в две стадии, каждая из которых соответствует присоединению одного электрона, причем оба предельных тока имеют диффузионный характер. Исследование влияния pH раствора на скорость процесса при постоянной ионной силе показало, что на упомянутых электродах в средах с pH 13 потенциалы полуволны $\varphi_{1/2}^I$ и $\varphi_{1/2}^{II}$ не зависят от щелочности раствора, и волны I и II имеют одинаковую высоту. Таким образом, в согласии с литературными данными ^(1, 2, 8) при pH 13 реакциями протонирования

можно пренебречь, и схема катодного восстановления будет выглядеть следующим образом:



Образование сравнительно стабильных АР и флуорепинакопа в условиях осуществления на висмутовом диске одноэлектронного процесса подтверждается непосредственным окислением этих частиц на кольцевом электроде из золота. Полученные анодные волны идентичны зафиксированным ранее

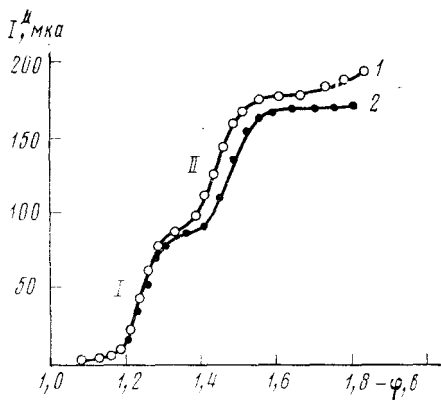


Рис. 1

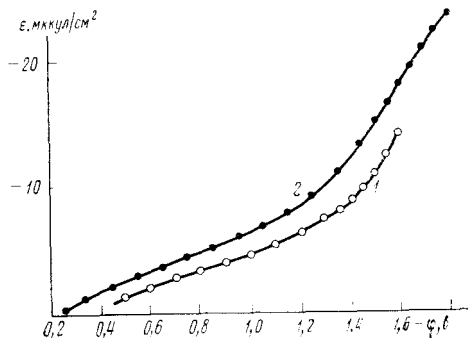


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления флуоренона на дисковых электродах из Bi (1) и Hg(Au) (2) в растворе $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M } (C_6H_5)_2CO + 0,1 \text{ M KOH} + 0,1 \text{ M KF} + 8 \text{ M } C_2H_5OH$ ($m=3020$ об/мин)

Рис. 2. Зависимости заряда поверхности электродов из Bi (1) и Hg (2) от потенциала в растворах $0,05 \text{ M } H_2SO_4 + 0,05 \text{ M } K_2SO_4 + 8 \text{ M } C_2H_5OH$ (1) и $0,2 \text{ M NaF} + 8 \text{ M } C_2H_5OH$ (2)

при восстановлении флуоренона на дисковых электродах из других металлов (^{1, 2}), что говорит о независимости механизма процесса от природы катода. Природа металла практически не влияет и на скорость переноса первого электрона. Действительно, значения $\varphi_{1/2}$ на Bi и Hg(Au) отличаются не более чем на 10 мВ, а обратные величины наклонов этих волн в координатах $\lg [i^{2/3}/(i_d - i)] - \varphi$ одинаковы и при высоком содержании спирта в растворе (50%) близки к 60 мВ, т. е. электрохимический процесс синтеза АР флуоренона обратим. Отсутствие влияния природы металла на кинетику электровосстановления флуоренона в области потенциалов I волны указывает на осуществление реакции димеризации АР в объемном кинетическом слое, а не на поверхности электрода.

Кинетические закономерности, характеризующие процессы, имеющие место в области потенциалов второй катодной волны на Bi и Hg(Au), существенно иные. Эта волна необратима, хотя обратная величина ее наклона несколько ниже, чем при разряде АР других ароматических карбонильных соединений (^{1, 2}). Важной особенностью второй волны восстановления флуоренона является заметная зависимость скорости суммарного процесса от природы катода, о чем свидетельствует сдвиг потенциала полуволны на 40 мВ в сторону менее отрицательных потенциалов при переходе от Hg(Au) к Bi (рис. 1). Такое значение $\Delta\varphi_{1/2}$ существенно превышает ошибку эксперимента. Поскольку реакция димеризации АР реализуется в приэлектродном кинетическом слое, природа металла может сказываться лишь

на скорости необратимой электрохимической стадии восстановления АР в спирт. В общем случае влияние материала электрода на кинетику этого процесса обуславливается целым рядом причин, важное место среди которых занимает строение двойного электрического слоя на границе электрод — раствор, в значительной степени определяемое положением потенциала нулевого заряда металла. В данном случае речь идет о восстановлении АР на отрицательно заряженной поверхности металлов, поэтому существенную роль даже в сравнительно концентрированных растворах

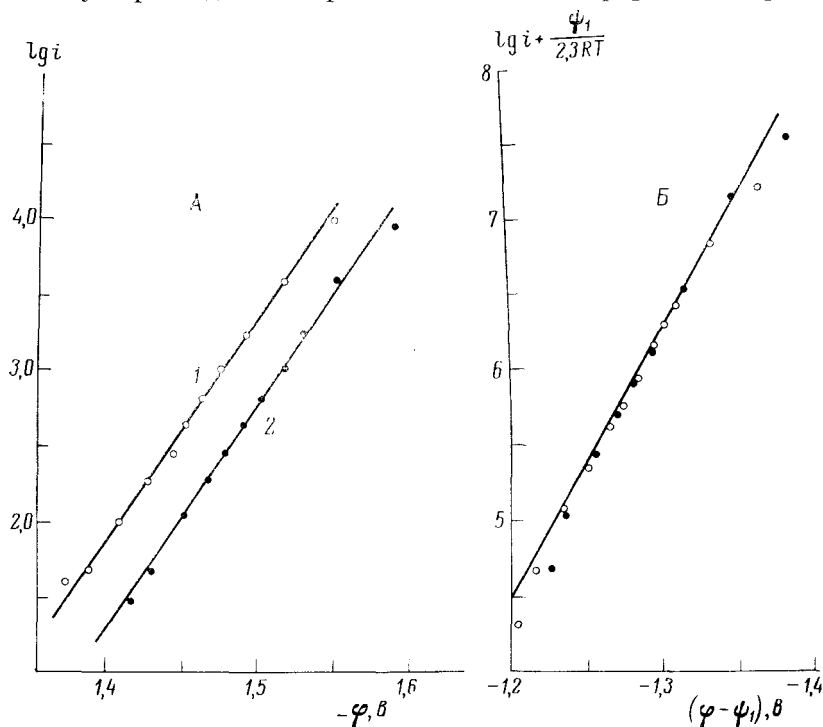


Рис. 3. Тафельские зависимости (А) и исправленные тафельские зависимости (Б) для вторых волн восстановления флуоренона на Bi (1) и Hg(Au) (2) в растворе $1,5 \cdot 10^{-3} M$ $(C_2H_4)_2CO + 0,1 M$ KOH + $0,1 M$ KF + $+8 M$ C_2H_5OH

должен играть ψ_1 -потенциал, рост отрицательного значения которого по абсолютной величине будет вызывать торможение процесса как за счет снижения поверхностной концентрации АР, так и в связи с ростом энергии активации процесса. Величину ψ_1 -потенциала можно вычислить, если известен заряд поверхности электрода ϵ . На рис. 2 приведены зависимости $\epsilon = f(\varphi)$ для двух металлов — висмута и ртути — в водно-этанольных растворах K_2SO_4 и NaF. Величины ϵ пахотились численным интегрированием экспериментальных кривых зависимости дифференциальной емкости от потенциала по данным работ (³, ⁹). Емкостные измерения в растворе $0,1 N$ KOH + $0,1 N$ KF, который использовался нами в качестве электролита фона, на исследованных металлах не проводились, однако, по-видимому, ϵ , φ -кривые для растворов упомянутых составов не должны сильно отличаться, особенно при высоких катодных потенциалах, где специфической адсорбцией анионов можно пренебречь, а специфическая адсорбция катионов Na^+ и K^+ незначительна как на висмуте, так и на ртути (³). Найденные значения потенциалов нулевого заряда для Hg и Bi в $8 M$ водно-этанольном растворе равны соответственно $-0,24$ и $-0,4$ в.

На рис. 3А представлены обычные тафельские зависимости для процесса восстановления АР флуоренона на Bi и Hg(Au), построенные на

основе экспериментальных данных, исправленных на концентрационную поляризацию в условиях стационарной диффузии. Как следует из рисунка, скорость процесса при $\varphi = \text{const}$ возрастает при переходе от Hg(Au) к Bi в 4 раза. Для получения зависимости между плотностью тока и потенциалом, не искаженной ψ_1 -эффектом, были построены исправленные тафелевские зависимости (и.т.з.) ⁽¹⁰⁾ в координатах $(\lg i + \psi_1 nF/2,3RT) - (\varphi - \psi_1)$ (рис. 3Б). Для расчета и.т.з. нами использовался вычисленный по теории диффузного двойного слоя потенциал на внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 , т. е. предполагалось, что специфическая адсорбция деполяризатора и продуктов реакции отсутствует и

$$\psi_1 = \psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arc sh} \left(\frac{\varepsilon}{(2DRTc/\pi)^{1/2}} \right).$$

Сделанное предположение согласуется с данными работ ^(11, 12), в которых было установлено, что в растворах с высоким содержанием этанола адсорбция ароматических спиртов, карбонильных соединений и пинаколов на ртути в данной области потенциалов незначительна, а на висмуте она должна быть еще меньше вследствие более сильной адсорбции молекул воды и этилового спирта и более слабого π -электронного взаимодействия ароматического ядра с поверхностью висмута как полуметалла ^(3, 4). Заряды поверхности ртутного и висмутного электродов находились по приведенным на рис. 2 ε, φ -кривым, диэлектрическая постоянная 8 М водно-этанольного раствора принималась равной 59 ⁽¹³⁾, общая концентрация электролита фона $C = 0,2$ М, температура $T = 298^\circ \text{K}$.

Прямолинейность и.т.з. и практически полное совпадение графиков для двух металлов убедительно показывают, что по существу единственной причиной различия в скорости процесса электровосстановления АР флуорепона на Hg(Au) и Bi в щелочной среде с высоким содержанием спирта является изменение величины ψ_1 -потенциала. Этот вывод, однако, без проведения дополнительных исследований не может быть распространен на другие системы. Более того, имеются основания полагать, что наблюдавшееся в ряде случаев весьма сильное изменение скорости реакции на разных металлах ⁽¹⁾ вызывается целым комплексом причин. Результаты данной работы, если говорить о проблеме влияния природы металла в целом, вскрывают лишь одну из них.

Авторы приносят глубокую благодарность У. В. Пальму и Л. Е. Рыбалке за предоставление экспериментальных данных по емкости двойного слоя на висмуте и ртути.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Нгуэн Суан, Л. Н. Некрасов, *Электрохимия*, т. 10, 1362 (1974).
- ² А. Д. Корсун, Л. Н. Некрасов, *Электрохимия*, т. 4, 1501 (1968).
- ³ К. Пальте, Р. Пуллеритс и др., *Уч. зап. Тартус. ун-та*, т. 5, в. 235, 65, 73 (1969).
- ⁴ А. Р. Алумаа, У. В. Пальм, *Электрохимия*, т. 6, 580 (1970).
- ⁵ А. Н. Фрумкин, Л. Н. Некрасов, ДАН, т. 126, 115 (1959).
- ⁶ N. V. Fedorovich, A. N. Frumkin, K. H. E. Keis, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, v. 36, 722 (1971).
- ⁷ N. V. Fedorovich, E. V. Stenina, I. I. Buraja, *Electroanal. Chem.*, v. 50 (1), 103 (1974).
- ⁸ M. K. Kalinowski, Z. P. Grabowski, B. Pakula, *Trans. Farad. Soc.*, v. 62, 918, 926 (1966).
- ⁹ Б. Б. Дамаскин, А. А. Сурвилла, Л. Е. Рыбалка, *Электрохимия*, т. 3, 927 (1967).
- ¹⁰ K. Asada, P. Delahay, A. Sundaram, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 83, 3396 (1961).
- ¹¹ В. Н. Павлов, Л. М. Золотовицкий и др., *Электрохимия*, т. 1, 427 (1965).
- ¹² K. Berrug, *Электрохимия*, т. 3, 269 (1967).
- ¹³ J. Timmermans, *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, N. Y., v. 4, 201 (1960).