

ХИМИЯ

А. В. ШАШКИНА

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ НА Pd-ЭЛЕКТРОДЕ.**

**II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ
АЛЛИЛОВОГО СПИРТА**

Изучая процессы восстановления и электровосстановления аллилового спирта на платинированной платине, Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин [1] установили, что при взаимодействии аллилового спирта с адсорбированным водородом одновременно протекают как процесс гидрирования, так и процесс вытеснения адсорбированного водорода аллиловым спиртом, причем в кислом растворе преобладает эффект вытеснения, а в щелочном — процесс гидрирования.

Ими также установлен факт видимого выделения газообразного водорода при электровосстановлении аллилового спирта в зоне до обратимого водородного потенциала как в кислой среде (особенно), так и в щелочной.

Палладированный палладиевый электрод отличается от платинированного платинового электрода тем, что содержит значительно больше поглощенного водорода (преимущественно в адсорбированном состоянии).

Поэтому было интересно изучить восстановление и электровосстановление на палладированном палладиевом электроде, взяв для исследования аллиловый спирт, и, таким образом, выяснить роль адсорбированного водорода в этих реакциях с помощью электрохимических методов [2].

Для выяснения механизма восстановления и электровосстановления применялся метод отравления поверхности электрода атомарными ртутью, мышьяком и ионами циана [3].

В настоящей работе использовался дважды перегнанный аллиловый спирт (т. кип. $95,5^{\circ}$ (745 мм) n_D^{20} 1,4131, d_4^{20} 0,851; литературные данные [4]: n_D^{20} 1,4134, d_4^{20} 0,854); опыты проводились в 0,1 н. растворе серной кислоты и в 0,1 н. растворе едкого кали.

Восстановление алилового спирта

При восстановлении алилового спирта сорбированным водородом электродом-катализатором служил палладиевый электрод, полученный электрохимическим осаждением палладия (в виде черни) на платиновой пластинке из раствора хлористого палладия при плотности тока $6 \cdot 10^{-3}$ а/см². Видимая поверхность электрода равнялась 26,5 см², истинная — 5000 см², сорбционная способность электрода к водороду составляла $1,95 \cdot 10^{-4}$ г-атома Н. Полученный таким путем электрод помещался в ячейку с раствором (0,1 н. серной кислоты или 0,1 н. едкого кали) и насыщался газообразным водородом до потенциала обратимого водородного электрода в данном растворе, после чего избыток водорода из раствора удалялся очищенным азотом. Затем в раствор вводилось определенное количество алилового спирта (0,2 г) и по изменению потен-

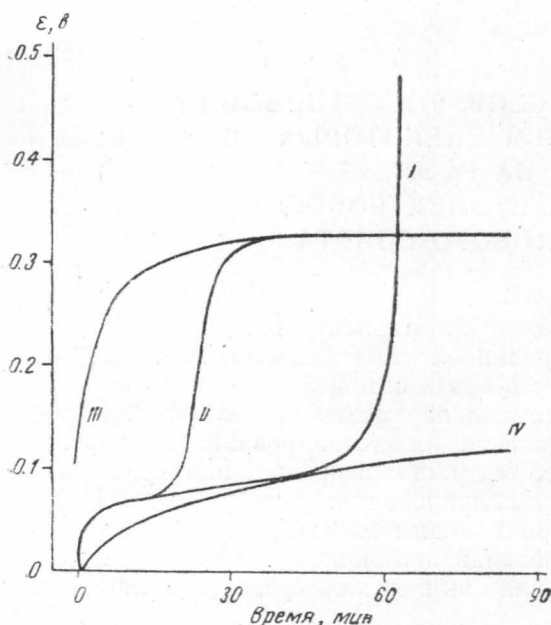


Рис. 1. Взаимодействие алилового спирта с сорбированным водородом: I — снятие водорода током 5 ма; II, III — снятие водорода алиловым спиртом в 0,1 н. H₂SO₄; IV — в 0,1 н. КОН

циала палладиевого электрода во времени изучалось взаимодействие его с сорбированным водородом. Электродом сравнения во всех опытах служил водородный электрод в том же растворе. Результаты опытов изображены на рис. 1, где по оси ординат отложены значения потенциала электрода в вольтах, по оси абсцисс — время в минутах.

При введении алилового спирта в ячейку в кислой среде (рис. 1, кривая II) наблюдается быстрое смещение потенциала в анодную сторону до значения 0,06 в, затем медленное увеличение от 0,06 до 0,08 в и, наконец, быстрый подъем в анодную сторону, переходящий в площадку при 0,33 в. Первоначальное быстрое

изменение потенциала указывает на взаимодействие молекул алилового спирта с адсорбированным водородом, изменение потенциала в области 0,06—0,08 в характеризует реакцию алилового спирта с водородом, появляющимся на поверхности электрода благодаря процессу диффузии $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$, последующее быстрое смещение потенциала в анодную сторону указывает на восстановление алилового спирта адсорбированным водородом, имеющим повышенную энергию связи. Действительно, если анодной поляризацией довести значение потенциала палладиевого электрода до 0,1 в (что соответствует снятию основной массы адсорбированного водорода), а затем ввести в электролит алиловый спирт, то происходит быстрое смещение потенциала в анодную сторону до значения 0,33 в (рис. 1, кривая III). Это показывает, что задержка изменения потен-

циала в области 0,060—0,080 в связана с небольшой скоростью выхода адсорбированного водорода на поверхность электрода. Однако в кислой среде одновременно с реакцией восстановления аллилового спирта сорбированным водородом наблюдается выделение газообразного водорода с поверхности палладиевого электрода; при этом удаляется до 25—27% сорбированного водорода. Подобное явление выделения газообразного водорода при взаимодействии аллилового спирта с адсорбированным водородом было ранее замечено при работе с платиновым электродом [1].

Скорость реакции восстановления аллилового спирта адсорбированным водородом находилась из кривой анодного заряжения палладиевого электрода и из кривой снятия сорбированного водорода аллиловым спиртом при тех же потенциалах (рис. 1, кривые I и II). При определении скорости учитывалось вытесненное водорода. Точно установлено, что за 20 мин. при 20° поглощается 1,25 см³ водорода. При восстановлении аллилового спирта в щелочной среде (рис. 1, кривая IV) сначала наблюдается небольшой скачок потенциала в область перенапряжения, а затем — очень медленное изменение его в анодную сторону до значения 0,22 в (за 4 часа), что указывает на небольшую скорость восстановления аллилового спирта сорбированным водородом. При этом аллиловый спирт в щелочной среде не вытесняет водород с палладиевого электрода, как это имеет место в случае платинового электрода. Очевидно, выделение водорода, наблюдаемое при взаимодействии аллилового спирта с сорбированным водородом в кислой среде, обусловлено тем, что в реакцию восстановления вступает лишь водород с повышенной энергией связи; в щелочной среде энергия связи адсорбированного водорода значительно выше, поэтому выделения водорода не наблюдается. Небольшая скорость восстановления аллилового спирта сорбированным водородом в щелочной среде обусловлена замедленной диффузией растворенного водорода на поверхность электрода.

Было изучено влияние отравления палладиевого электрода атомарными мышьяком и ртутью в кислой среде и ионами циана в щелочной среде на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом. Бралось такое количество отравителя, чтобы истинная поверхность электрода была соответственно отравлена на 0,1; 0,3; 1; 3; 10; 25; 50; 100%; в некоторых случаях отравление производилось большим избытком отравителя. Методика отравления описана нами ранее [10]. Известно, что ртуть обладает ярко выраженной способностью десорбировать водород с палладиевого электрода, а при больших отравлениях — даже проникать в кристаллическую решетку палладия [3]. Нами было установлено, что аллиловый спирт в кислой среде также десорбирует водород с палладиевого электрода. Поэтому

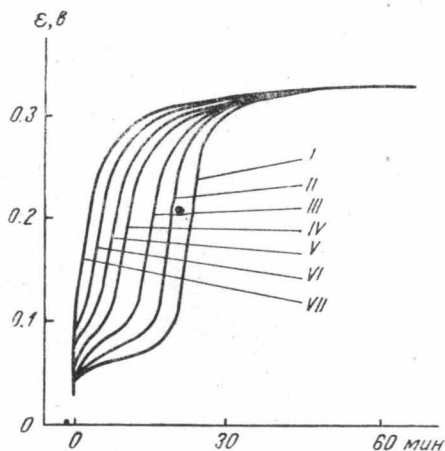


Рис. 2. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом: I — чистый электрод; II—VII — отравления соответственно 0,1, 0,3, 1, 3, 25 и 50% истинной поверхности электрода

мы ожидали, что отравление этого электрода ртутью при взаимодействии аллилового спирта с сорбированным водородом будет усиливать эффект выделения водорода, но тормозить реакцию восстановления. Действительно, последовательное отравление палладиевого электрода ртутью уменьшает количество сорбированного водорода, вступающее в реакцию с аллиловым спиртом*, и усиливает выделение газообразного водорода (рис. 2 и 5).

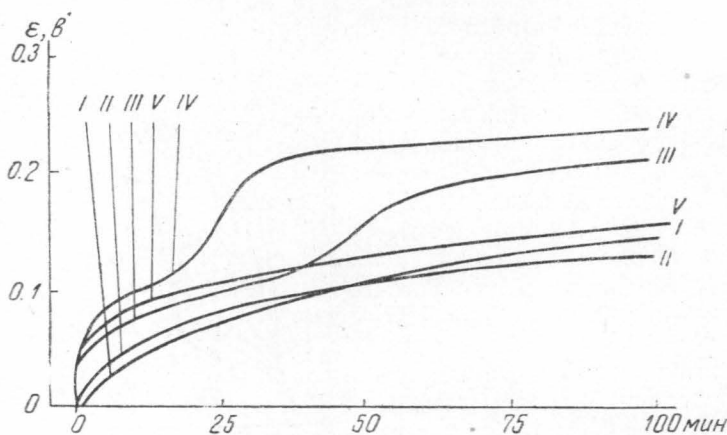


Рис. 3. Влияние отравления палладиевого электрода ионами циана на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом: I — чистый электрод; II—V — отравление соответственно 0,1, 1, 3, 10% истинной поверхности электрода

Мышьяк в меньшей степени, чем ртуть, десорбирует водород с палладиевого электрода [3]. При небольших отравлениях мышьяком энергия связи адсорбированного водорода с электродом уменьшается, а при больших отравлениях — увеличивается. В последнем случае увеличивается также и скорость диффузии растворенного водорода на поверхность электрода. На рис. 4 изображено влияние отравления палладиевого электрода мышьяком на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом.

При отравлениях 0,1—0,3% истинной поверхности электрода наблюдается увеличение задержки в изменении потенциала в области 0,060—0,080 в, характеризующей взаимодействие спирта с абсорбированным водородом. Это свидетельствует о том, что в присутствии мышьяка скорость диффузии абсорбированного водорода вначале уменьшается, появляющийся водород имеет пониженную энергию связи и в основном вытесняется, что ведет к уменьшению скорости восстановления аллилового спирта (рис. 5, кривая Л).

* После каждого отравления палладиевого электрода снималась кривая его заряжения, по которой определялось количество водорода, сорбированного на электроде; затем в раствор вводился аллиловый спирт, изучалось его взаимодействие с сорбированным водородом и одновременно замерялось количество вытесненного водорода. По разности между количеством водорода, имевшегося на электроде и выделившегося в результате десорбции, определялось, сколько водорода вступило в реакцию с аллиловым спиртом.

При последующих отравлениях взаимодействие аллилового спирта с адсорбированным водородом происходит при более анодных потенциалах и выделение газообразного водорода заметно в меньшей степени. Начиная с отравления 3% истинной поверхности электрода мышьяк повышает как энергию связи адсорбированного водорода, так и скорость процесса $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$, поэтому скорость восстановления аллилового спирта в этом случае увеличивается. Однако по мере отравления палладиевого электрода мышьяком уменьшается количество сорбированного им водорода, что приводит к постепенному прекращению восстановления аллилового спирта.

В щелочной среде восстановление аллилового спирта сорбированным водородом идет с небольшой скоростью вследствие замедленной диффузии растворенного водорода на поверхность электрода. При небольших отравлениях электрода ионами циана скорость восстановления спирта еще более уменьшается: при отравлении 0,3% истинной поверхности электрода ионами циана весь сорбированный водород снимается аллиловым спиртом за 12 часов. Влияние отравления палладиевого электрода ионами циана на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом изображено на рис. 4.

При отравлениях 1—3% поверхности электрода наблюдается незначительное увеличение скорости восстановления аллилового спирта. При последующих отравлениях она снова уменьшается. Действие ионов циана при небольших отравлениях сводится к тому, что они, занимая поверхность электрода, уменьшают количество адсорбированного водорода, при этом оставшийся адсорбированный водород имеет несколько пониженную энергию связи, это невыгодно для процесса восстановления аллилового спирта. При последующих отравлениях энергия связи адсорбированного водорода несколько увеличивается, но зато значительно уменьшается скорость процесса $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$, так как ионы циана блокируют места выхода адсорбированного водорода.

На рис. 5 изображено влияние отравления Pd-электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом в течение 20 минут. По оси ординат отложено количество водорода, вступающее в реакцию (при этом за 100% взято количество сорбированного водорода на неотравленном электроде), а по оси абсцисс — отравление поверхности электрода в процентах, к истинной величине ее. Из рисунка видно, что наиболее эффективно действие ртути, вызывающей прекращение восстановления спирта при отравлении 10% истинной поверхности электрода.

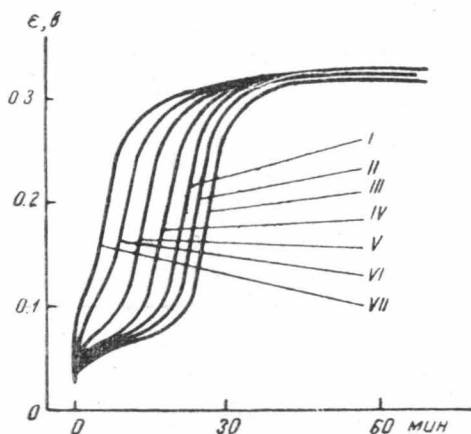


Рис. 4. Влияние отравления палладиевого электрода мышьяком на взаимодействие аллилового спирта с сорбированным водородом: I — чистый электрод; II — VII отравления соответственно 0,1, 0,3, 1,3, 25 и 50% истинной поверхности электрода

При отравлении мышьяком максимум скорости восстановления наблюдается при отравлении поверхности электрода на 3%, что связано как с увеличением энергии связи адсорбированного водорода, так и с увеличением скорости процесса $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$. Замедление процесса восстановления при последующих отравлениях связано с уменьшением количества сорбированного водорода на палладиевом электроде. Механизм действия ионов циана рассмотрен выше.

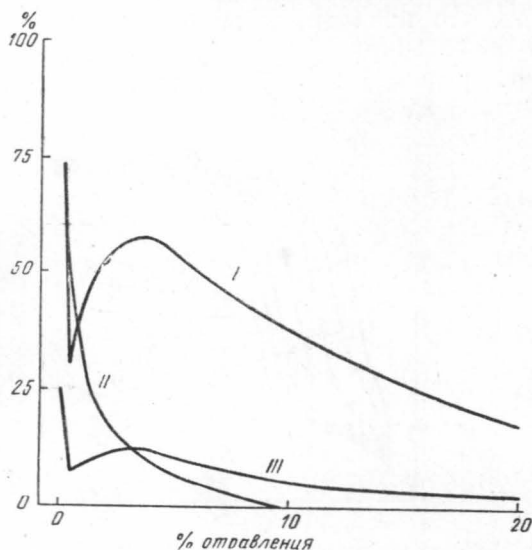


Рис. 5. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на восстановление аллилового спирта сорбированным водородом: I — отравление мышьяком; II — ртутью; III — ионами циана

происходит выделение газообразного водорода. В щелочной среде энергия связи адсорбированного водорода значительно выше, чем в кислой, поэтому весь адсорбированный водород оказывается реакционно-способным и участвует в восстановлении аллилового спирта. Однако процесс восстановления в щелочной среде идет со скоростью в 3 раза меньшей, чем в кислой среде (рис. 3), так как лимитируется замедленной диффузией растворенного в палладии водорода на поверхность электрода. Наоборот, на платиновом электроде, как показали Ю. А. Подвязкин и А. И. Шлыгин [1], восстановление аллилового спирта адсорбированным водородом идет лучше в щелочной среде. Это отличие вполне понятно, если учесть, что основную массу поглощенного водорода на палладиевом электроде составляет адсорбированный водород, а на платиновом электроде имеется лишь адсорбированный водород, который восстанавливает аллиловый спирт вне зависимости от диффузии $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$.

Ртуть, мышьяк и ионы циана меняют энергию связи адсорбированного водорода и скорость процесса $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$. Поэтому наблюдается изменение скорости восстановления аллилового спирта на отравленном палладиевом электроде (рис. 5). Ртуть является сильнейшим десорбентом водорода с палладиевого электрода и прекращает восстановление спирта уже при отравлении 10% его истинной поверх-

Проведенное исследование восстановления аллилового спирта сорбированным водородом и исследование влияния отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на этот процесс показывают, что скорость восстановления зависит от энергии связи адсорбированного водорода и от скорости диффузии растворенного в палладии водорода на поверхность электрода. В кислой среде энергия связи адсорбированного водорода меньше, а скорость процесса $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$ больше чем в щелочной, но способным к реакции восстановления аллилового спирта является только водород с повышенной энергией связи, поэтому наряду с восстановлением аллилового спирта в кислой среде

ности. Мышьяк действует менее эффективно, так как менее энергично десорбирует водород с палладиевого электрода, а увеличивая энергию связи адсорбированного водорода, мышьяк при больших отравлениях частично подавляет эффект выделения газообразного водорода.

Особенностью действия ртути, мышьяка и ионов циана на восстановление аллилового спирта сорбированным водородом является их весьма большая эффективность при небольших отравлениях. Очевидно, процесс восстановления аллилового спирта идет не на всей поверхности палладиевого электрода, а на отдельных центрах ее, и, по-видимому, на таких, где энергия связи адсорбированного водорода несколько повышена.

На основании всех экспериментальных данных по восстановлению аллилового спирта на палладиевом электроде можно заключить, что восстановление идет через адсорбированный водород, зависит от энергии связи его и лимитируется скоростью диффузии растворенного в палладию водорода на поверхности электрода.

Электровосстановление аллилового спирта

Электровосстановление аллилового спирта изучалось путем снятия поляризационных кривых. Опыты проводились в области до обратимого водородного потенциала, что было возможно благодаря большой истинной поверхности электрода (5400 см²). Аллиловый спирт вводился в раствор с палладиевым электродом при потенциалах 0,5—0,6 в; катодная поляризация включалась после достижения постоянного значения потенциала электрода (достижения предела ад-

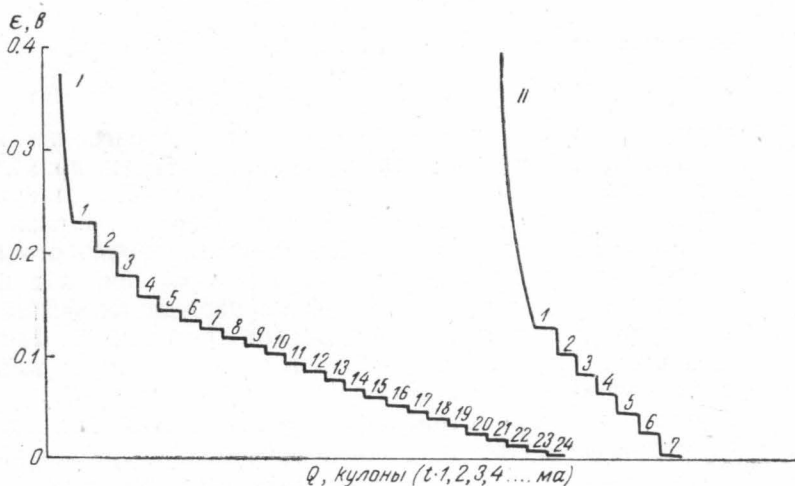


Рис. 6. Электровосстановление аллилового спирта: I — в растворе 0,1 н. H_2SO_4 ; II — в 0,1 н. KOH

сорбции аллилового спирта). Результаты опытов изображены на рис. 6, где по оси ординат отложены значения потенциала в вольтах по отношению к потенциалу обратимого водородного электрода в данном растворе, а по оси абсцисс — количество пропущенного электричества. Цифры над площадками показывают силу тока в миллиамперах, при которой сохраняется данный потенциал.

Электровосстановление аллилового спирта в кислой среде начинается при потенциале 0,24 в (рис. 6, кривая I), скорость этого про-

цесса увеличивается по мере увеличения катодной поляризации. Однако кинетика процесса не подчиняется уравнению Тафеля: коэффициент ν значительно выше 0,116 и растет по мере приближения к потенциалу обратимого водородного электрода; это объясняется тем, что на палладиевом электроде часть водорода идет на насыщение кристаллической решетки палладия. По достижении потенциала 0,070—0,065 в кислой среде дальнейшее увеличение силы тока сопровождается незначительным выделением газообразного водорода с поверхности палладиевого электрода.

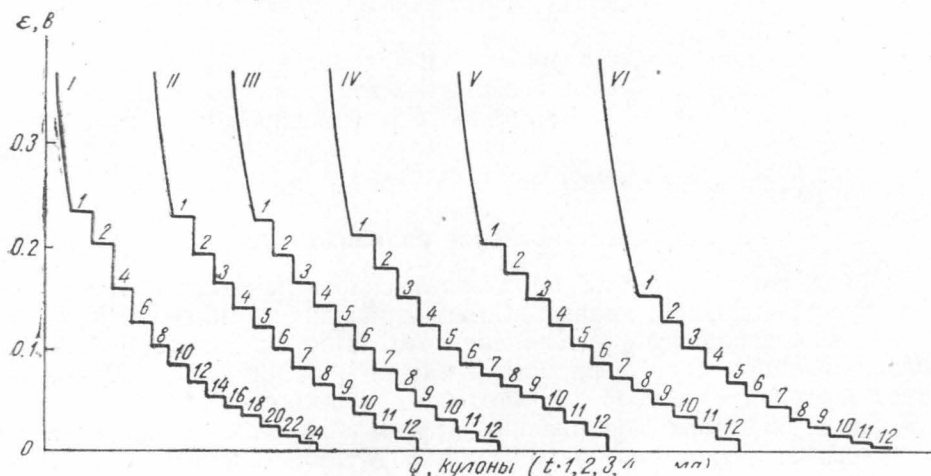


Рис. 7. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью на скорость электровосстановления аллилового спирта: I — чистый электрод; II—VI — соответственно отравления 0,1, 0,3, 3, 10 и 100% истинной поверхности электрода

В щелочной среде электровосстановление аллилового спирта начинается при потенциале 0,140 в (рис. 6, кривая II) и проходит со значительно меньшей скоростью (скорость электровосстановления аллилового спирта в щелочной среде приблизительно в 3,5 раза меньше, чем в кислой). При этом, в отличие от платинированного платинового электрода, электровосстановление аллилового спирта в щелочной среде на палладиевом электроде не сопровождается выделением водорода в области до обратимого водородного потенциала. Кинетика электровосстановления аллилового спирта в щелочной среде не подчиняется уравнению Тафеля.

Было изучено влияние отравления поверхности палладиевого электрода атомарными ртутью и мышьяком, в кислой среде и ионами циана в щелочной среде на процесс электровосстановления аллилового спирта. Отравлению подвергались 0,1, 0,3, 1, 10, 50, и 100% истинной поверхности электрода; применялись также и большие количества отравителя. Истинная поверхность электрода перед отравлением ионами циана равнялась 5 400 см², ртутью — 5 500 см², мышьяком — 5 000 см²; после каждой серии опытов по отравлению осадок палладия снимался и электрод вновь палладировался. Было установлено, что при последовательном отравлении поверхности палладиевого электрода ртутью потенциал начала электровосстановления аллилового спирта сдвигается в катодную сторону от 0,24 до 0,15 в. При этом первые отравления (рис. 7) особенно резко снижают скорость электровосстановления.

После отравления поверхности палладиевого электрода ртутью на 10% скорость электровосстановления аллилового спирта остается постоянной, но в 2 раза меньшей, чем начальная скорость. Замечено также, что в присутствии ртути усиливается выделение водорода в области до обратимого водородного потенциала (едва заметное появ-

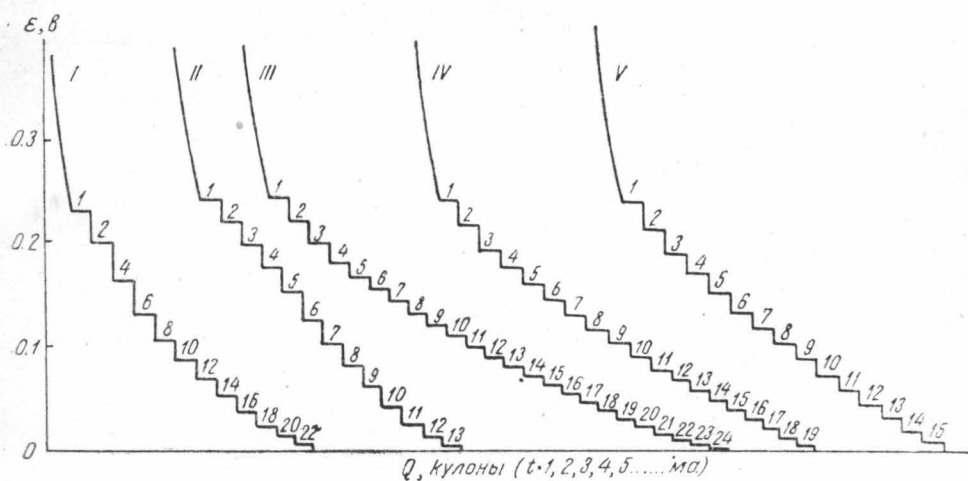


Рис. 8. Влияние отравления палладиевого электрода мышьяком на электровосстановление аллилового спирта: I — чистый электрод; II—V соответствуют отравлениям 0,1—0,3, 3, 50 и 100% истинной поверхности электрода

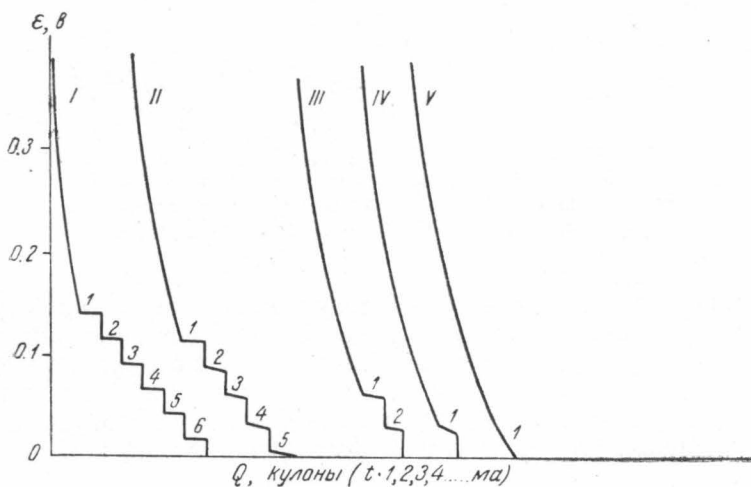


Рис. 9. Влияние отравления палладиевого электрода ионами циана на электровосстановление аллилового спирта: I — чистый электрод; кривые II—V соответствуют отравлениям 0,1, 0,3, 1 и 3% истинной поверхности электрода

ление пузырьков водорода начинается при потенциале 0,1 в). Кинетика процесса электровосстановления аллилового спирта на палладиевом электроде, отравленном ртутью, не подчиняется уравнению Тафеля.

Последовательное отравление поверхности палладиевого электрода мышьяком почти не меняет потенциал начала электровосстановления аллилового спирта, но скорость электровосстановления при этом своеобразно меняется: отравление мышьяком 0,1—1% истинной поверхности электрода (рис. 8) резко уменьшает скорость электровосстановления, при отравлении 3% эта скорость становится больше исходной, а при последующих отравлениях медленно падает и при отравлении поверхности на 100% составляет 70—75% от первоначальной.

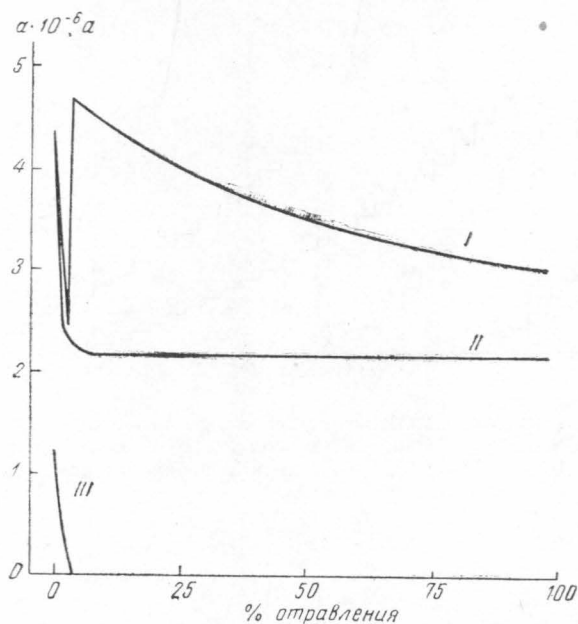


Рис. 10. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на абсолютную скорость электровосстановления аллилового спирта: I — отравление мышьяком; II — ртутью; III — ионами циана

Кинетика процесса электровосстановления спирта на отравленном мышьяком палладиевом электроде не подчиняется уравнению Тафеля. При электровосстановлении аллилового спирта на палладиевом электроде, отравленном мышьяком, также замечен эффект выделения водорода при потенциалах более положительных, чем обратный водородный потенциал, но в значительно меньшей степени, чем на чистом электроде.

Действие ионов циана на процесс электровосстановления аллилового спирта выражается в том, что уже небольшие дозы отравителя полностью прекращают процесс в зоне до обратимого водородного потенциала (рис. 9).

На рис. 10 изображено влияние отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на процесс электровосстановления аллилового спирта. По оси ординат отложена абсолютная скорость электровосстановления, выраженная в амперах на квадратный сантиметр истинной поверхности, по оси абсцисс — отравление поверх-

ности электрода в процентах к истинной ее величине. Сравнение скоростей дается при потенциале обратимого водородного электрода.

О механизме электровосстановления аллилового спирта на палладиевом электроде

Л. И. Антропов [5] полагает, что реакции восстановления органических веществ на катодах с высоким перенапряжением (Hg, Pb) происходит путем присоединения ионов водорода и электронов, а на металлах с низким перенапряжением (Pt, Ni, Fe) в качестве восстанавливающего агента выступает адсорбированный атомарный водород*.

Н. И. Кобозев с сотрудниками [6] считают, что протекание реакций электровосстановления невозможно без участия какой-либо формы активного водорода (атомарного или молекулярновозбужденного). Штакельберг [7] утверждает, что электронный механизм первичного акта при электровосстановлении органических веществ имеет универсальную значимость.

Изучение процесса электровосстановления аллилового спирта на палладиевом электроде показывает, что нельзя свести все случаи электрохимических реакций восстановления к одному какому-либо механизму восстановления.

Проведенное исследование электровосстановления аллилового спирта, и особенно изучение влияния отравления электрода ртутью, мышьяком и ионами циана, убеждает в том, что этот процесс на палладиевом электроде, в отличие от платинового электрода [1], протекает по смешанному механизму: по электронному и через адсорбированный водород.

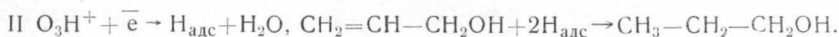
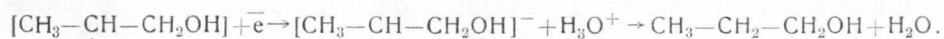
Действительно, скорость электровосстановления спирта в кислой среде при последовательном отравлении электрода ртутью (рис. 10, кривая II) уменьшается вдвое. Поскольку ртуть десорбирует водород с палладиевого электрода [3], то она затрудняет процесс электровосстановления аллилового спирта через адсорбированный водород и является ядом для водородного механизма электровосстановления. Но ртуть не меняет электронный механизм процесса: даже на электроде, отравленном большим избытком ртути, наблюдается процесс электровосстановления аллилового спирта со значительной скоростью.

Действие мышьяка на электровосстановление аллилового спирта весьма своеобразно (рис. 10, кривая I). Сначала мышьяк, уменьшая энергию связи адсорбированного водорода (отравление 0,1—1% истинной поверхности электрода, рис. 10), частично подавляет водородный механизм электровосстановления. Затем, повышая энергию связи адсорбированного водорода, ускоряет электровосстановление аллилового спирта (наблюдается максимум при отравлении 3% истинной поверхности). При последующих отравлениях происходит уменьшение скорости электровосстановления аллилового спирта, обусловленное, видимо, тем, что мышьяк при больших отравлениях замедляет скорость разрядки ионов гидроксония [8, 9] а следовательно и электровосстановление аллилового спирта через адсорбированный водород. Но мышьяк не меняет электронный механизм электровосстановления аллилового спирта.

В щелочной среде электровосстановление аллилового спирта на

* На таких катодах легко восстанавливаются органические соединения с двойными и тройными связями.

палладиевом электроде идет со значительно меньшей скоростью, чем в кислой среде. Поскольку ионы циана уже при небольших отравлениях прекращают этот процесс, то, очевидно, электровосстановление алилового спирта в щелочной среде протекает только через адсорбированный водород. Электровосстановление алилового спирта на палладиевом электроде в щелочной среде идет с меньшей скоростью, чем в кислой и в этом его отличие от подобного процесса, проходящего на платиновом электроде. В работе Ю. А. Подвязкина и А. И. Шлыгина [1] показано, что в щелочной среде электровосстановление алилового спирта идет с большим выходом по току, чем в кислой среде. Причина этого расхождения остается невыясненной. Поскольку ртуть при полном отравлении электрода уменьшает скорость электровосстановления алилового спирта вдвое, то очевидно, что на неотравленном палладиевом электроде электровосстановление алилового спирта в кислой среде идет с одинаковой скоростью как по электронному механизму, так и через адсорбированный водород. Схемы процессов восстановления можно выразить следующим образом:



По электронно-радикальной схеме электровосстановления скорость восстановления определяется стадией присоединения электрона к молекуле алилового спирта или радикалу, а затем происходит взаимодействие органического иона с протоном, получающимся в результате дегидратации иона гидроксония. Возможно, что первоначально протон присоединяется и к среднему углеродному атому молекулы алилового спирта. По мере увеличения катодной поляризации наблюдается увеличение скорости электровосстановления алилового спирта как по схеме I, так и по схеме II; с появлением адсорбированного водорода с небольшой энергией связи возрастание скорости прекращается. В кислой среде это объясняется тем, что в реакции с алиловым спиртом активен водород с повышенной энергией связи, а водород с меньшей энергией связи неактивен; он или проникает в кристаллическую решетку палладия или вытесняется алиловым спиртом.

Следовательно, основной причиной выделения водорода в анодной области, то есть до достижения значения потенциала обратимого водородного электрода, при электровосстановлении алилового спирта в кислой среде является ярко выраженное свойство алилового спирта десорбировать с палладиевого электрода водород с малой энергией связи. Ртуть также является десорбентом водорода, поэтому она усиливает этот эффект. Мышьяк в меньшей степени десорбирует водород с палладиевого электрода и при больших отравлениях увеличивает энергию его связи с поверхностного электрода. Поэтому при электровосстановлении алилового спирта на палладиевом электроде, отравленном значительными количествами мышьяка, эффект выделения водорода в области до обратимого водородного потенциала выражен менее отчетливо.

Выводы

1. Изучены восстановление сорбированным водородом и электро-восстановление аллилового спирта в кислой и щелочной средах, а также влияние отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на восстановление и электровосстановление аллилового спирта.

2. Установлено, что восстановление аллилового спирта в кислой среде протекает со значительной скоростью, но лимитируется скоростью диффузии абсорбированного водорода на поверхности электрода; одновременно с восстановлением спирта наблюдается выделение газообразного водорода.

3. Показано, что в щелочной среде восстановление аллилового спирта протекает со значительно меньшей скоростью, но не сопровождается выделением газообразного водорода, и что восстановление аллилового спирта прекращается по мере отравления электрода ртутью и ионами циана. Восстановление аллилового спирта протекает по водородному механизму.

4. Выяснен механизм электровосстановления аллилового спирта; установлено, что в кислой среде реакция протекает по смешанному механизму, в щелочной — через адсорбированный водород и что ртуть подавляет электровосстановление аллилового спирта через адсорбированный водород в кислой среде, а ионы циана — в щелочной.

5. Показано, что при отравлении электрода мышьяком водородный механизм электровосстановления вначале подавляется, однако при более сильных отравлениях электровосстановление вновь начинает идти по водородному механизму вследствие увеличения энергии связи водорода с поверхностью палладиевого электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подвязкин Ю. А., Шлыгин А. И. ЖФХ, 30, 1521, 1956.
2. Шлыгин А. И. Труды совещания по электрохимии. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 322—334.
3. Шлыгин А. И. Уч. зап. Казахск. ун-та, 13, вып. 2, 139, 1951.
4. Vgühl J. W. Lieb. Ann., 200, 174, 1879.
5. Антропов Л. И. ЖФХ, 24, 1428, 1956.
6. Кобозев Н. И., Монбланова В. В., Кириллова С. В. ЖФХ, 20, 653, 1946.
7. Stackelberg M., Weber P. Z. Elektrochem., 56, 806, 1952.
8. Долин П. и Эршлер Б. ЖФХ, 14, 886, 1940.
9. Долин П., Эршлер Б., Фрумкин А. ЖФХ, 14, 905, 1940.
10. Шашкина А. В. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астрон., физ., хим. № 5, 1958.

Поступила в редакцию
4. 10 1957 г.

Кафедра
физической химии