ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XIII, № 4, 1960 Химические науки

Э. А. Айказян и Р. А. Аракелян

Электродные процессы в ацетонитриле

Сообщение I. Анодное выделение хлора на платине в ацетонитрильных растворах хлористого водорода

Возможности электрохимического исследования многих органических соединений ограничиваются их недостаточной растворимостью в воде. В этой связи изучение неводных растворителей, способных ионизировать растворенные вещества, является предметом большого теоретического и практического интереса.

Известен ряд неводных полярных органических растворителей с указанным выше свойством—метиловый спирт, ледяная уксусная кислота, диметилформамид, ацетонитрил и т. д. Среди перечисленных по своим химическим и физическим свойствам выгодно отличается ацетонитрил. Будучи хорошим растворителем для органических веществ, ацетонитрил в то же время может растворять большое число неорганических солей, особенно из ряда перхлоратов и иодидов [1—3].

Благодаря сравнительно высокой диэлектрической постоянной (38,8 при 20°), низкой вязкости, а также удобным температурным пределам жидкого состояния ($t_{пл.}=-40°$, $t_{кип.}=82°$), ацетонитрил может оказаться весьма подходящим для широкого применения в качестве растворителя в органической электрохимии.

Ионизирующие способности ацетонитрила известны относительно давно. Рядом исследователей он использовался в качестве растворителя при изучении электропроводности [4] различных веществ. Однако для изучения электродных процессов ацетонитрил нашел применение лишь недавно, в работах Вавзонека и Ранера [5], которые изучали на ртутном капельном электроде полярографическое поведение ряда солей, растворенных в безводном ацетонитриле, применяя в качестве фона 0,1н. растворы перхлората и иодида тетрабутиламмония. В большинстве случаев получались четкие полярографические волны, подобные полученным для тех же солей в водных растворах. Вавзонек и сотрудники [6], а также Зунд [7] показали плодотворность применения ацетонитрила в полярографии органических соединений на примере восстановления ряда ароматических углеводородов.

Кольтгоф и Кутзе [8] методом полярографии исследовали восстановление большого числа катионов, применяя в качестве растворителя безводный ацетонитрил. Для большинства изучаемых катионов получены хорошо выраженные полярографические волны. Исключение составили случаи, когда имело место специфическое взаимодействие

между солью и ацетонитрилом. Указанные авторы, а также Попов и Геск [9] изучали окисление анионов Cl^-, Br^-, и J^- на платиновом микроэлектроде в ацетонитрильных растворах галогенидов некоторых металлов и тетрабутиламмония. Во всех случаях полярограмма состояла из двух волн, причем первая по высоте точно в два раза превышала вторую, что ими объясняется следующими двумя стадиями окисления ионов галоидов: 1) $6x^- \rightleftarrows 2x_3^- + 4e$, 2) $2x_3^- \rightleftarrows 3x_2 + 2e$.

Подвергая электролизу перхлораты меди и серебра, растворенные в ацетонитриле, Шмидт и Ноак [10] показали, что в том случае, когда в качестве электродов используется платина, на катоде выделяются металлическое серебро, медь и водород, а на аноде образуется хлорная кислота, по авторам, следующим образом:

$$ClO_4^- \rightarrow ClO_4^{\cdot} + e$$

$$ClO_4^{\cdot} + CH_3CN \rightarrow CH_2CN + HClO_4$$

$$2CH_2CN \rightarrow NCCH_2CH_2CN$$

В настоящей работе изучался процесс анодного выделения хлора из ацетонитрильного раствора хлористого водорода на платиновом электроде.

Имеющиеся в литературе данные относительно поведения хлористого водорода, растворимого в ацетонитриле, противоречивы. По результатам измерений электропроводности Плесков [2] пришел к выводу, что растворенный в ацетонитриле хлористый водород ведет себя как сильный электролит, между тем как результаты измерений молярной электропроводности системы хлористый водород-ацетонитрил Янзем и Данилуком [11] свидетельствуют об обратном. Причину такой противоречивости экспериментальных данных, полученных названными авторами, к сожалению, невозможно объяснить из-за отсутствия в первой работе [2] достаточно подробного описания эксперимента.

Экспериментальная часть

Ацетонитрил, используемый как растворитель, подвергался тщательной очистке и высушиванию методом, подобным описанному ранее [2,5,6]: продажный ацетонитрил после предварительной обработки холодным концентрированным водным раствором гидроокиси калия хранился в течение нескольких дней над свежепрокаленным и периодически обновляемым карбонатом калия. Частично высушенный таким образом ацетонитрил перегонялся в другой сосуд, где хранился над фосфорным ангидридом. Через 24 часа он снова перегонялся в сосуд, содержащий свежую порцию фосфорного ангидрида. Последняя операция повторялась до тех пор, пока фосфорный ангидрид, над которым хранился ацетонитрил, в течение 24 часов не окрашивался в бледно-желтый цвет. Содержание влаги в ацетонитриле, высушенном

описанным методом, не превышает 0,01% [11]. Непосредственно перед употреблением ацетонитрил перегонялся в перегонном аппарате, выполненном целиком из стекла, и для приготовления растворов отбиралась средняя фракция.

Приготовление солей, используемых в качестве фона. Перхлорат натрия получался воздействием 30%-ного раствора хлорной кислоты на карбонат натрия. Перхлорат тетраэтиламмония готовился титрованием хлорной кислотой эквивалентного количества гидрата окиси тетраэтиламмония, полученного воздействием окиси серебра на иодид тетраэтиламмония. Фтористый тетраэтиламмоний также получался титрованием [12] фтористоводородной кислотой гидрата окиси тетраэтиламмония.

Все перечисленные соли, а также хлористый литий подвергались двукратной перекристаллизации из дважды перегнанной воды, а затем обезвоживались хранением в течение продолжительного времени в вакууме при температуре 60—65°С.

Сухой хлористый водород получался по методу, описанному в литературе [13]: воздействием химически чистой концентрированной серной кислоты на дважды перекристаллизованный хлористый натрий. В качестве осушающего агента применялся перхлорат магния, который до употребления подвергался специальной обработке [14]. Азот высушивался пропусканием через концентрированную серную кислоту и колонку, наполненную перхлоратом магния.

Аппаратура и методика. Для получения поляризационных кривых пользовались приспособлением и ячейкой, описанными ранее [15]. Анодом служил Pt-электрод в виде вращающегося диска. Он представлял собой коваровый стержень, к нижнему концу которого был приварен платиновый диск диаметром 4,8 *мм*. Боковые поверхности стержня и диска были изолированы стеклянной трубкой, припаянной к ним таким образом, что в качестве электрода служила только нижняя сторона платинового диска.

Для приготовления растворов применялся специальный сосуд, снабженный сифоном и плотным стеклянным фильтром. Последний способствовал хорошему барботированию хлористого водорода, пропускаемого через ацетонитрил, а также выполнял роль фильтра при переносе раствора в измерительную ячейку через сифон под давлением азота*.

Поляризационные кривые снимались методом, описанным ранее [15]. Сила тока измерялась высокочувствительным прибором — микроамперметром М-125 и милливольтамперметром М-82. Потенциалы измерялись полуавтоматическим потенциометром Р 2/1. Каждый раз перед измерением Pt-дисковый электрод подвергался стандартной обработ-

* Необходимость фильтрования была вызвана тем, что при растворении хлористого водорода в ацетонитриле, содержащем перхлорат натрия, выпал в осадок хлористый натрий, почти не растворимый в этом растворителе.

ке для достижения воспроизводимого состояния поверхности. Первоначально электрод погружался в горячую серную кислоту, затем, после промывания, децинормальный раствор серной кислоты, где в течение двух часов подвергался попеременной анодной и катодной поляризации при плотности тока $\simeq 0{,}5$ *ма/см*^{2}. После поляризации электрод промывался дважды перегнанной водой и наконец безводным ацетонитрилом. Воспроизводимость состояния поверхности электрода достигается также при обработке методом Кольтгоффа и Кутзе [8], однако, как показали опыты, в этом случае электрод оказывался значительно менее активным.

В качестве электрода сравнения применялся водный насыщенный каломельный электрод. Последний, во избежание попадания влаги в исследуемый ацетонитрильный раствор, сообщался с электролитической ячейкой посредством солевого агарового мостика и наполненного исследуемым раствором сифона, снабженного плотно притертым краном. Искажения в измерениях, вызванные появлением омического падения потенциала при больших плотностях тока, сводились к минимуму подведением тонкооттянутого кончика сифона возможно близко к поверхности вращающегося электрода.

Рядом авторов [16] предложен электрод сравнения, где в качестве растворителя используется ацетонитрил, однако применение такого электрода сопряжено с определенными экспериментальными затруднениями [8]. Измерения проводились при температуре $20° \pm 1$ С.

Результаты и их обсуждение

Поляризационные кривые, отображающие анодное выделение хлора из ацетонитрильного раствора HCl в присутствии 0,1 н. перхлората тетраэтиламмония в качестве фона, представлены на рисунке 1. Как видно из этих кривых, полученных при трех различных скоростях вращения электрода, зависимость i от φ (i—сила тока, φ—потенциал электрода, измеренного относительно водного насыщенного каломельного электрода) для этого процесса имеет характерную форму. С ростом потенциала электрода сила тока вначале медленно, затем скачкообразно повышается и, достигая некоторого максимума, в интервале потенциалов 1,8—2,3 в. падает до половины максимального значения. Дальнейшее повышение потенциала электрода сопровождается довольно быстрым ростом тока.

Несколько иная картина наблюдается в случае раствора LiCl в присутствии того же фона. В этом случае (рис. 2), в согласии с данными других авторов, замечаются два скачка тока, соответствующие, по-видимому, указанным выше двум стадиям окисления иона хлора.

Первый скачек силы тока начинается при потенциале $\sim$0,9 в., второй—при $\sim$1,4 в. Им соответствуют потенциалы полуволны соответственно 1,1 и 1,6в. По данным Кольтгоффа и Кутзе [8]—1,1 и 1,7 в.

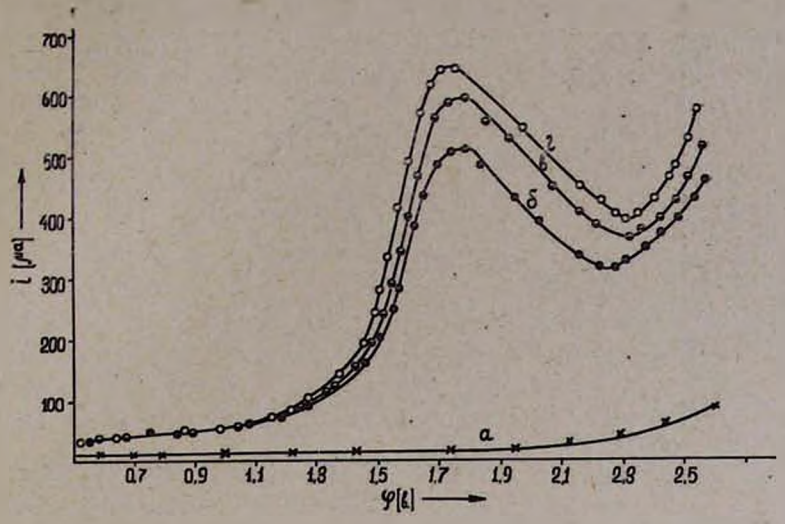

Рис. 1. i, φ—кривые анодной поляризации платинового электрода в ацетонитрильных растворах: а) 0,1 н. $(C_2H_5)_4NClO_4$ и 0,0305 н. HCl+0,1 н. $(C_2H_5)_4NClO_4$ при скоростях вращения электрода; б) 450 об/мин; в) 750 об/мин; г) 3000 об/мин.

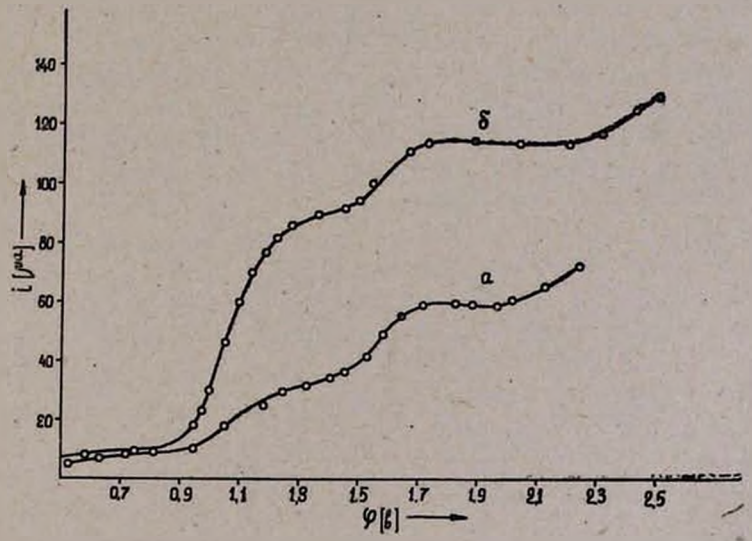

Рис. 2. i, φ—кривые анодной поляризации платинового электрода в ацетонитрильном растворе 0,0020 н. LiCl+0.1 н. $(C_2H_5)_4NClO_4$: а) при обработке методом Кольтгоффа и Кутзе; б) при обработке электрода методом, применяемым в настоящей работе.

Сравнение результатов, полученных в случае ацетонитрильных растворов LiCl и HCl, показывает, что в последнем случае анодное выделение хлора протекает в одну электрохимическую стадию. При этом, как легко убедиться из кривых рисунка 3, в растворе хлористого водорода количество ионов хлора весьма незначительно, о чем

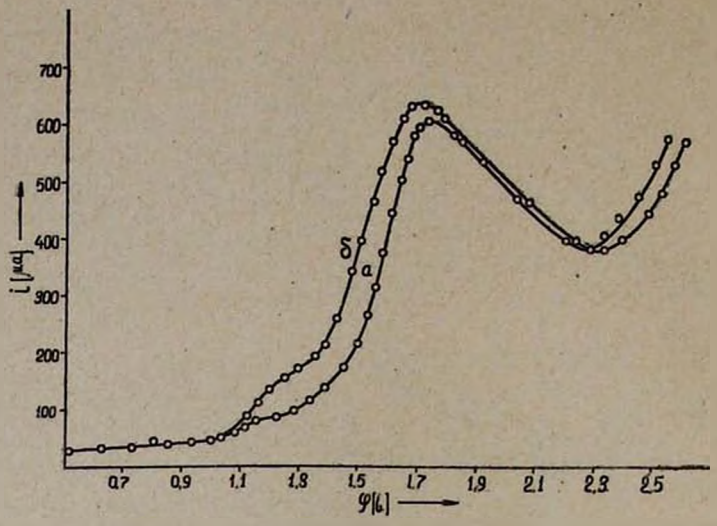

Рис. 3. i, φ—кривые анодной поляризации платинового электрода в ацетонитрильных растворах: а) 0,0320 н HCl+0,1 н. $(C_2H_5)_4NClO_4$; б) 0,0320 н. HCl+0,0020 н. LiCl+0,1 н. $(C_2H_5)_4NClO_4$.

свидетельствует отсутствие на кривой „а" заметного скачка тока при потенциалах, близких к 0,9 в. По-видимому, выделение хлора в этом случае происходит не за счет окисления ионов хлора.

На рисунке 4 представлены в сравнительно больших масштабах начальные области i, φ-кривых, полученных в ацетонитрильном растворе в случае двух различных фонов—перхлората тетраэтиламмония и перхлората натрия. Как видно из этих кривых, слабовыраженный скачек тока, наблюдаемый в случае перхлората тетраэтиламмония при потенциале ~0,9 в., полностью исчезает, когда в качестве фона применяется перхлорат натрия. Это объясняется тем, что в присутствии перхлората натрия имеющееся небольшое количество ионов хлора в ацетонитрильном растворе HCl полностью осаждается в виде нерастворимого в ацетонитриле хлористого натрия.

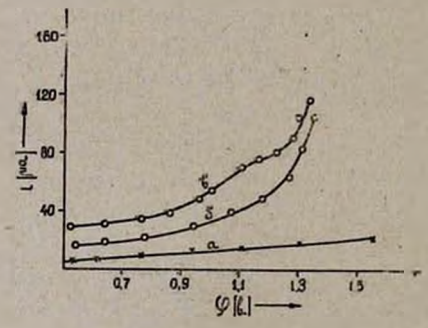

Рис. 4. i, φ-кривые анодной поляризации платинового электрода в ацетонитрильных растворах: а) 0,1 н. $NaClO_4$; б) 0,0335 н. HCl + 0,1 н. $NaClO_4$; в) 0,0320 н. HCl + 0,1 н. $(C_2H_5)_4NClO_4$

Приведенные результаты находятся в согласии с данными по электропроводности, полученными Янцем и Данилуком [11], согласно которым растворенный в ацетонитриле хлористый водород ведет себя как слабый электролит.

Диссоциацию растворенного в ацетонитриле хлористого водорода, соединения ковалентного типа, можно представить себе анало-

тично диссоциации этого соединения в воде. При этом, однако, следует учитывать, что протонофильные свойства ацетонитрила выражены значительно слабее, чем у воды [17]. Описанное представляется следующей схемой:

$$1.\ HCl_{раств.} + CH_3CN \rightleftarrows \left[CH_3\overset{+}{C}N\overset{-}{H}Cl\right]$$

$$2.\ \left[CH_3\overset{+}{C}N\overset{-}{H}Cl\right] \rightleftarrows CH_3\overset{+}{C}NH + \overset{-}{Cl}_{сольв.}$$

При растворении хлористого водорода в ацетонитриле молекула последнего за счет свободной электронной пары азота присоединяет одну молекулу хлористого водорода с образованием $CH_3CN\ HCl$. Это присоединение вызывает значительную поляризацию связи H—Cl таким образом, что центр тяжести положительного заряда смещается в сторону азота, а отрицательного заряда—в сторону хлора. Получается, таким образом, внутреннезаряженное соединение $\left[CH_3\overset{+}{C}N\overset{-}{H}Cl\right]$ со слабовыраженной тенденцией диссоциации на ионы.

Таким образом, во втором уравнении равновесие сильно сдвинуто влево. Выделение же хлора при электролизе ацетонитрильного раствора хлористого водорода протекает в основном (по крайней мере для тех концентраций, которые исследовались в этой работе) за счет разложения на аноде $\left[CH_3\overset{+}{C}N\overset{-}{H}Cl\right]$:

$$2\left[CH_3\overset{+}{C}N\overset{-}{H}Cl\right] \rightarrow 2CH_3\overset{+}{C}NH + Cl_2 + 2e$$

Как видно из приведенных поляризационных кривых выделения хлора, в интервале потенциалов от 1,8 до 2,3 в. наблюдается сильно выраженная пассивация платинового электрода относительно к изучаемому анодному процессу.

Явление пассивации электрода, выражающееся резким падением силы тока с ростом положительного потенциала электрода, наблюдается во многих анодных процессах, в том числе в процессе анодного окисления иона хлора в водных растворах [18, 19]. Как показал Эршлер [20], пассивация электрода наступает с появлением при определенных потенциалах на поверхности платины слоя адсорбированного кислорода, тормозящего процесс. При этом найдена экспоненциальная зависимость между падением силы тока и ростом количества адсорбированного кислорода.

Явление пассивации, наблюдаемое нами в случае ацетонитрильного раствора хлористого водорода, имеет определенное сходство с таковым, наблюдаемым в случае водных растворов [19]. Оно свидетельствует о том, что при потенциалах, близких к 1,8 в., имеет место процесс, приводящий, возможно, к окислению поверхности платины.

Ацетонитрил в отличие от воды проявляет большую инертность по отношению к электрохимическому окислению и восстановлению. Так, в 0,1 н. растворе перхлората натрия в ацетонитриле на платиновом электроде область потенциалов, в которой не протекают элек-

трохимические процессы, простирается от +1,8 до —1,5 в. (измеренного против насыщенного каломельного электрода), в случае же воды эта область охватывается интервалом +1,1 до—1,1 в. (против того же электрода сравнения).

В молекуле ацетонитрила не имеется какой-либо группы, содержащей кислород, и по этой причине она не может служить источником электролитического кислорода, как это имеет место в случае воды. Следовательно, образование слоев адсорбированного кислорода происходит через разряд аниона фона, т. е. ClO_4^-. Как показали Шмидт и Ноак [10], при этом получается хлорная кислота. Однако, вероятно помимо этой реакции, имеет место также образование перекиси хлора Cl_2O_8, которая на поверхности электрода распадается на кислород и более устойчивые низшие окислы хлора:

$$2ClO_4^- \rightleftarrows 2ClO_4^{\cdot} + 2e$$

$$2ClO_4^{\cdot} \rightleftarrows Cl_2O_8$$

Как известно, Cl_2O_8—соединение, весьма неустойчивое в обычных условиях, однако оно может быть легко получено в безводном растворителе, например воздействием иода на растворенный в эфире $AgClO_4$ [21].

Интересно отметить, что при поляризации электрода, применяя в качестве фона фтористый тетраэтиламмоний, т. е. в условиях, когда появление слоев адсорбированного кислорода исключено, пассивацион-

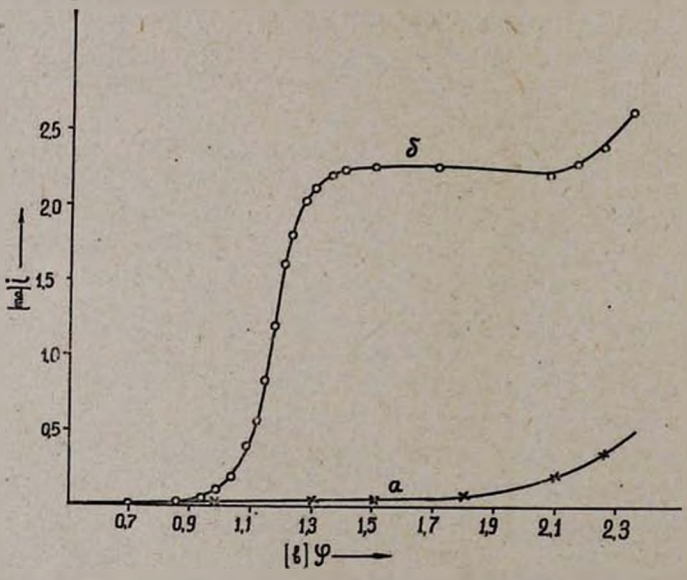

Рис. 5. i, φ—кривые анодной поляризации платинового электрода в ацетонитрильных растворах: а) 0,1 н. $(C_2H_5)_4NF$; б) 0,050 н. HCl+ +0,1 н. $(C_2H_5)_4NF$.

ный спад тока не наблюдается, электрод же ведет себя более активно* (рис. 5). Эти результаты безусловно делают вышеизложенное представление об образовании адсорбированных слоев кислорода более убедительным.

Измерение скорости вращения электрода в интервале от 450 до 3000 об/мин. приводит к некоторому росту максимального тока. Это увеличение, однако, значительно меньше, чем требуемое уравнением $i_{пр.} = 0{,}62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0$, данным для вращающегося дискового электрода в случае, когда реакция протекает в диффузионной области [22].

Очевидно, при указанных скоростях вращения электрода реакция анодного выделения хлора из ацетонитрильного раствора хлористого водорода протекает в области, близкой к кинетической.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 22 IV 1960

Է. Ա. Հայկազյան եվ Ռ. Ա. Առաքելյան

ԷԼԵԿՏՐՈԴԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԸ ԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼՈՒՄ

Հաղորդում I. Ֆլորի անոդային անջատումը պլատինի վրա, քլորաջրածնի ացետոնիտրիլային լուծույթում

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Բևեռացման կորերի հանման եղանակով ուսումնասիրված է քլորի էլեկտրաքիմիական անջատման պրոցեսը պլատինե անոդի վրա, քլորաջրածնի ացետոնիտրիլային լուծույթում։

Ցույց է տրված, որ քլորաջրածինը ացետոնիտրիլային լուծույթում հանդես է գալիս որպես թույլ էլեկտրոլիտ, որի հետևանքով այդ լուծույթում քլորի իոնների քանակը չափազանց փոքր է։ Այդ պատճառով անոդի վրա անջատվող քլորն առաջանում է ոչ թե քլոր-իոնների օքսիդացումից, ինչպես այդ տեղի է ունենում ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում (օրինակ $ZnCl_2$-ի ացետոնիտրիլային լուծույթում), այլ անոդի վրա $CH_3CN^+ HCl^-$ միացության քայքայումից։

Ինչպես երևում է ստացված արդյունքներից, այն դեպքում, երբ որպես ֆոն գործադրված է տետրաէթիլամոնիումի պերքլորատը, 1,8—2,3 պոտենցիալների սահմաններում տեղի է ունենում ուսումնասիրվող պրոցեսի նկատմամբ էլեկտրոդի խիստ արտահայտված պասիվացում։ Որպես ֆոն տետրաէթիլֆտորիդի կիրառման դեպքում էլեկտրոդի պասիվացման երևույթը չի նկատվում։

Ստացված տվյալներից արվում է այն եզրակացությունը, որ էլեկտրոդը պասիվանում է ադսորբված թթվածնի շերտի գոյացման հետևանքով։ Վերջինս հավասարաբար առաջանում է անոդի վրա ClO_4^--իոնների լիցքաթափման հետևանքով։

* Об этих результатах будет сообщено отдельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Naumann*, Ber. **47**, 247 (1914).
2. *А. И. Плесков*, ЖФХ **22**, 351 (1948).
3. *А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс*, Органические растворители. ИЛ, Москва, 1958.
4. *P. Walden*, Z. physik Chem. **54**, 184 (1905); **55**, 712 (1906); *P. Walden, E. F. Birr*, там же, **144**A, 269 (1929).
5. *S. Wawzonek, M. E. Runner*, J. Elektrochem. Soc. **99**, 457 (1952).
6. *S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey, M. E. Runner*, J. Electrochem. Soc. **103**, 457 (1956).
7. *H. Zund*, Acta Chem. Scand. **11**, 1323 (1957).
8. *J. M. Kolthoff, J. F. Coetzee*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 870, 1852, 6110 (1957).
9. *A. J. Popov, D. Geske*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1340, 5356 (1958).
10. *Schmidt, Noak*, Angew. Chem. **69**, 638 (1957); они же, Z. anorgan. und allgem. Chem. **1—6**, 296 (1958).
11. *G. J. Janz, S. S. Danyluk*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3846, 3850, 3854 (1959).
12. *D. Z. Fowler, W. V. Zoebenstein, D. B. Pall, Ch. A. Kraus*, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1140 (1940).
13. *H. Taniguchy, G. J. Janz*, J. Anal. Chem. **28**, 287 (1956).
14. *И. П. Алимарин*, Зав. лаб. **9**, 915 (1940).
15. *А. И. Фрумкин, Э. А. Айказян*, ДАН СССР **100**, 315 (1955); Изв. АН СССР, ОХН **2**, 202 (1959).
16. *K. Grure, E. Gobrt, H. Pettermüller*, Z. Elektrochem. **55**, 405 (1951); *A. J. Popov, O. Ceske*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2074 (1957).
17. *A. A. Vlček*, Chem. Listy **48**, 1741 (1954).
18. *R. Luther, F. Brislee*, Z. phys. Chem. **45**, 216 (1903).
19. *Г. А. Тедорадзе*, Научные доклады Высшей школы **21**, 250 (1958); ЖФХ **33**, 129.
20. *Б. В. Эршлер*, ЖФХ **14**, 357 (1940); ДАН СССР **37**, 258, 262 (1942); ЖФХ **18**, 181 (1944).
21. *Б. В. Некрасов*, Курс общей химии. ГНТИХЛ, Москва, 1954, 247.
22. *В. Г. Левич*, Физико-химическая гидродинамика. АН СССР, Москва, 1949.