

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

А. С. Оганесян и Л. И. Антропов

Кинетика электровосстановления ацетона
 на ртутном катоде

(Представлено А. А. Акопяном 4. V. 1954)

Реакции электровосстановления кетонов и, в частности, ацетона посвящено большое число статей⁽¹⁾, однако кинетика процесса восстановления изучена еще весьма слабо.

Настоящая работа была поставлена с целью исследования влияния рН раствора и концентрации ацетона на скорость восстановления последнего на ртутном катоде и выяснения связи, существующей между потенциалом электрода, плотностью тока, концентрацией восстанавливаемого вещества и концентрацией водородных ионов раствора.

Для решения указанной задачи были сняты поляризационные и электрокапиллярные кривые⁽²⁾. Измерения катодного потенциала и поверхностного натяжения проводились в атмосфере очищенного электролитического водорода при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Средой служил 2 н раствор серной кислоты (кроме опытов, проводившихся при различных значениях рН), приготовленный на электролитически обработанной кислоте и дважды перегнанной воде. Ацетон очищался перегонкой. Для опытов использовалась фракция с удельным весом 0,791, кипящая при температуре, совпадающей с температурой кипения чистого ацетона при давлении 680 мм рт. ст. Ртуть подвергалась предварительной химической очистке и затем перегонялась в вакууме. При работе использовались обычные поляризационная и компенсационная схемы; электролизер и капиллярный электрометр, применявшиеся в данной работе, изображены на рис. 1 и 2.

На рис. 3 в полупологарифмических координатах даны поляризационные кривые, полученные в исходном растворе 2 н серной кислоты и в растворах, содержащих $1,4 \cdot 10^{-3}$, $1,4 \cdot 10^{-2}$, $1,4 \cdot 10^{-1}$ и 1,4 моль/л ацетона.

Все опытные данные, за исключением точек, относящихся к самым малым плотностям тока, укладываются в зону отсутствия ацетона на одну прямую, выражающуюся уравнением:

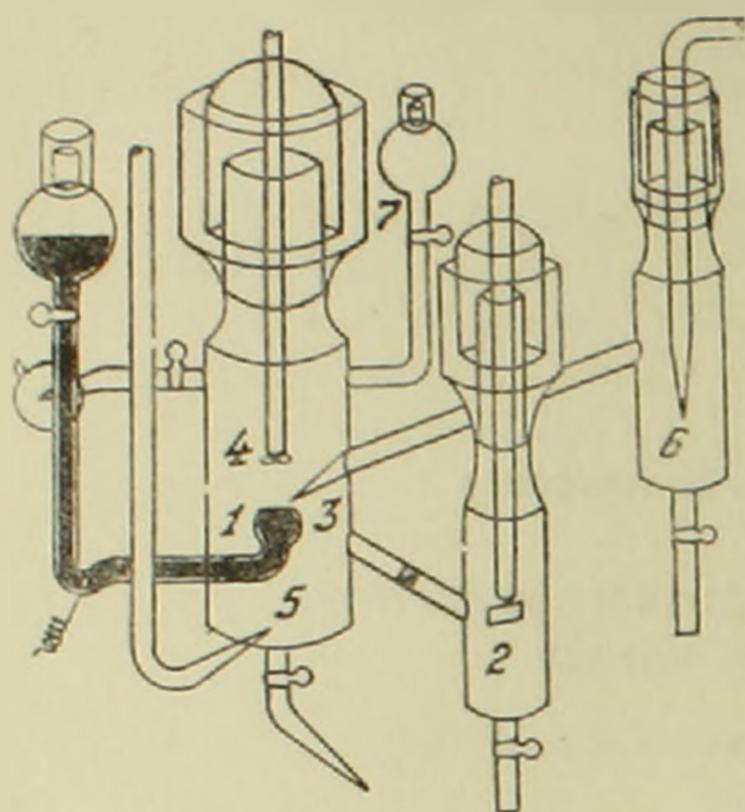


Рис. 1. Электролизер.

1 — ртутный катод; 2 — платиновый анод; 3 — конец электролитического сифона, ведущего через промежуточное соединение б к электроду сравнения; 4 — стеклянная мешалка; 5 — подводная водородная трубка; 7 — приспособление для введения раствора и ацетона.

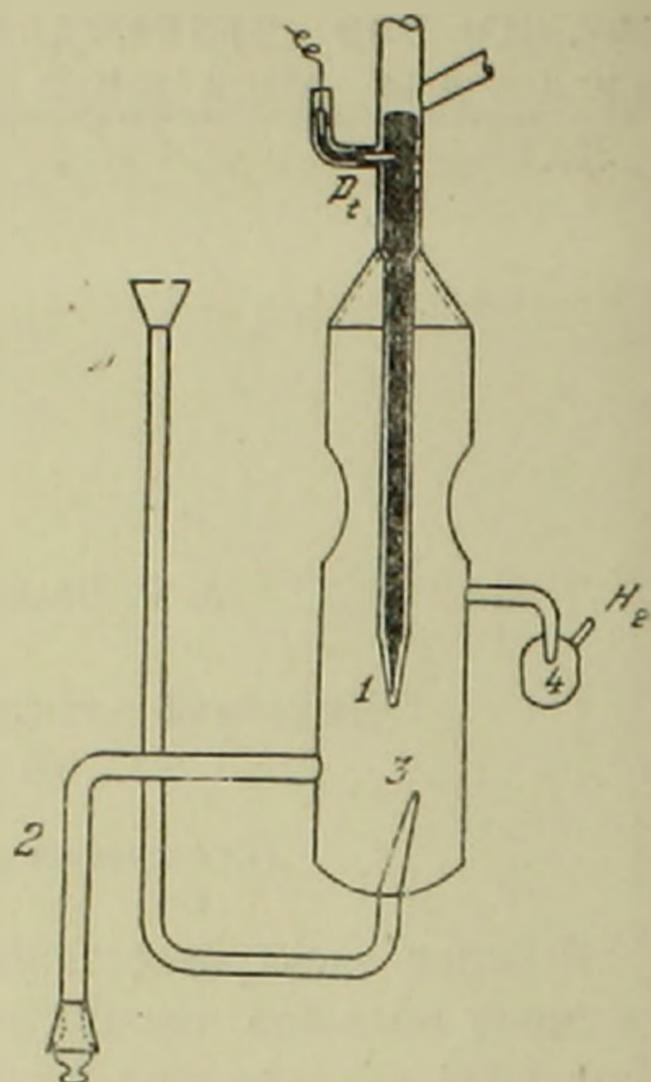


Рис. 2. Капиллярный электрометр
1 — капиллярный конец трубки со ртутью; 2 — электрический сифон, ведущий к электроду сравнения; 3 — трубка для подвода водорода; 4 — вывод водорода.

$$\epsilon_j = a + b \lg j. \quad (1)$$

причем $a = 1,45$ в. а $b = 0,14$. Значения констант уравнения (1) близки к величинам, полученным другими исследователями. Так, например, по данным З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина (³), $a = 1,45$ в и $b = 0,12$.

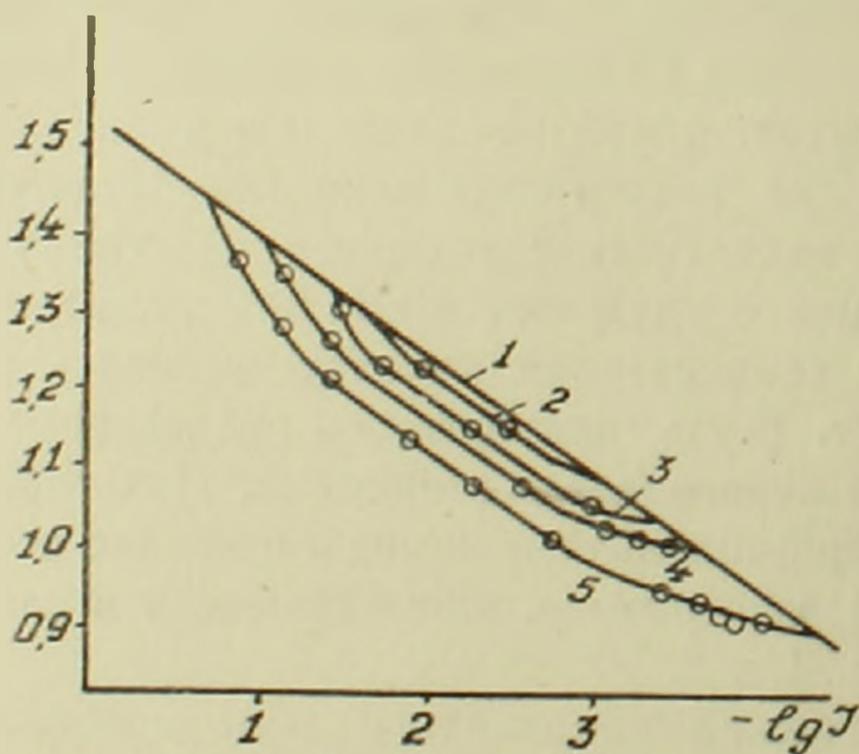


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые, полученные в растворах.

1 — 2N. H_2SO_4 ; 2 — тот же раствор с добавками ацетона $1,4 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,4 \cdot 10^{-2}$; 4 — $1,4 \cdot 10^{-1}$; 5 — 1,40 моль/л.

положительных значений. Начиная с определенного потенциала, различного для каждой концентрации ацетона, наблюдается деполяри-

зация — потенциал становится более положительным, что указывает на протекание процесса электровосстановления. При самой малой из применявшихся концентраций ацетона ($1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л потенциал начала восстановления (начала деполяризации) лежит при $-1,07$ в ($j = 7,1 \cdot 10^{-4}$ а/см²) при максимальной концентрации ацетона — около $-0,92$ в ($j = 3 \cdot 10^{-5}$ а/см²). Таким образом, при увеличении концентрации ацетона в 10 раз потенциал начала его восстановления становится положительнее в среднем на 50 мв. Связь между потенциалом устойчивого восстановления ацетона (в той области, где еще не сказываются диффузионные явления) и концентрацией оказывается более сложной. Обработка опытных данных приводит к заключению, что процесс электровосстановления ацетона в растворах постоянной кислотности может быть описан уравнением:

$$\varepsilon = a + b \lg \frac{j}{1 + \frac{k_2}{k_1} c'} \quad (2)$$

Значения констант этого уравнения таковы: $a = 1,46$ в, $b = 0,14$, $\frac{k_2}{k_1} = 5,6$ и $\beta = 0,37$.

Уравнение (2), описывающее опытные данные, выведено теоретически (1) в предположении, что в реакции электровосстановления участвуют молекулы ацетона, адсорбированные поверхностью ртутного электрода и что связь между поверхностной концентрацией ацетона (c') и его концентрацией в объеме (c) передается изотермой Фрейндлиха. Для проверки этого предположения были сняты электрокапиллярные кривые в растворах серной кислоты с различным содержанием ацетона (рис. 4). Затем из полученных кривых находилась связь между c' и c при помощи уравнения Гиббса:

$$c' = - \frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \quad (3)$$

Поскольку точность электрокапиллярных измерений при применявшейся методике была не очень велика, при расчетах вместо дифференциалов использовались конечные разности величин σ (поверхностного натяжения) и c . Вычисления показали, что связь между концентрацией ацетона в объеме и на поверхности может быть передана при помощи изотермы Фрейндлиха. Значение $\beta = \frac{1}{\eta}$ колеблется в зависимости от величины потенциала в пределах от 0,2 до 0,4, что близко к значению β (0,37), определенному на основе поляризационных измерений. Последнее может рассматриваться как дополнительное подтверждение справедливости предположений, сделанных при выводе уравнения (2).

Дальнейшие исследования были посвящены выяснению влияния концентрации водородных ионов на кинетику электровосстановления

ацетона. С этой целью были сняты поляризационные кривые в тех областях плотностей тока, где следует ожидать, на основании предыдущих измерений, протекания процесса восстановления. Концентрация ацетона здесь была постоянной, 0,2 моль/л, и содержала 0,25 моль/л

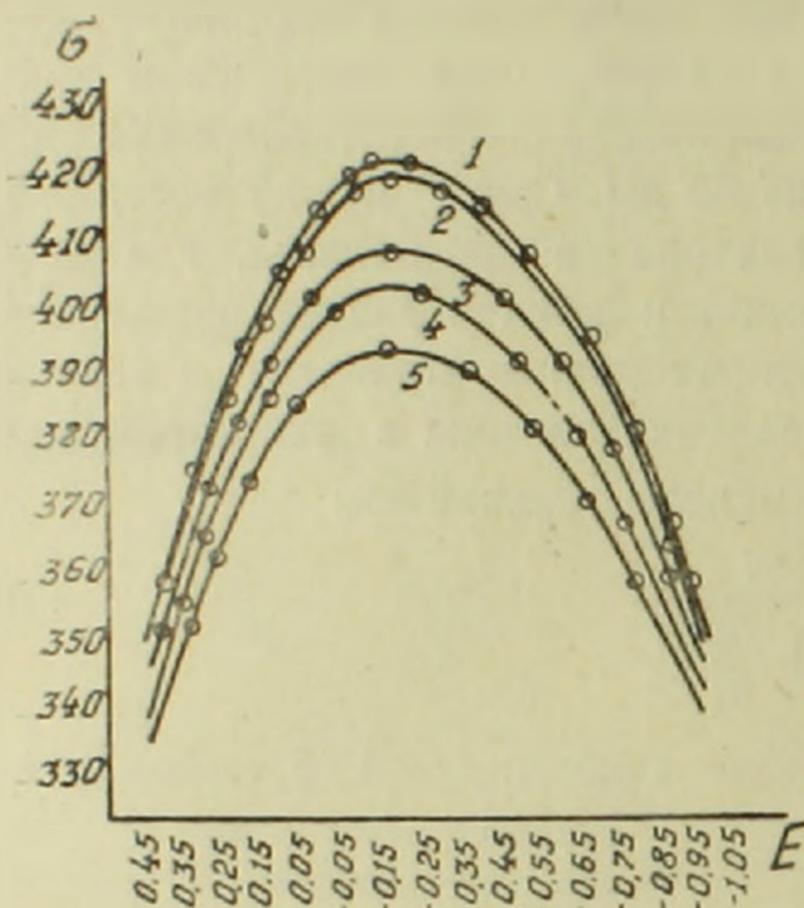


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые, полученные в растворах. 1 — 2N. H_2SO_4 ; 2 — с добавками ацетона $2,0 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2,0 \cdot 10^{-2}$; 4 — $2,0 \cdot 10^{-1}$; 5 — 2,0 моль/л.

сульфата аммония. Величины pH применявшихся растворов изменялись в пределах от 0,75 до 2,2. Специальными проверочными испытаниями было показано, что в условиях опыта не наблюдается заметного изменения pH. Полученные поляризационные кривые представлены на рис. 5 в полулогарифмических координатах. Обработка (1) опытных данных показывает, что между потенциалом электрода при данной плотности тока и величиной pH существует линейная связь (рис. 6). Наклон прямой $\epsilon - pH$ составляет 0,14. Таким образом все опытные данные по электровосстановлению ацетона могут быть описаны при помощи следующего уравнения:

$$\epsilon = a + b \lg \frac{j}{1 + \frac{k_2}{k_1} c^{\beta}} + b pH. \quad (4)$$

Последнее выводится в предположении, что в катодной реакции участвуют ионы водорода и адсорбированные молекулы ацетона (1); скорость процесса определяется при этом присоединением одного иона водорода к молекуле ацетона, остальные превращения совершаются достаточно быстро и не влияют на кинетику реакции.

Решив уравнение (4) относительно плотности тока и заменив a через $a' - b \lg k_1$, где k_1 константа скорости разряда ионов водорода, получим следующее выражение:

$$j = k_1 c H \cdot e^{\frac{\epsilon - a'}{b}} + k_2 c H \cdot c^{\beta} e^{\frac{\epsilon - a'}{b}}$$

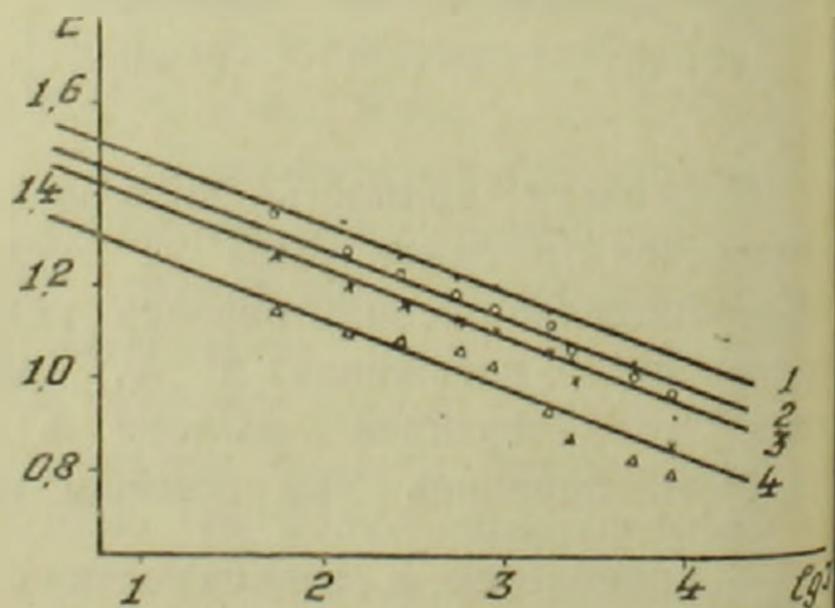


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные в растворах с постоянной концентрацией 0,2 моль/л ацетона, 0,25 моль/л сульфата аммония, игравшего роль индифферентной добавки. 1 — pH = 2,2; 2 — pH = 1,73; 3 — pH = 1,2; 4 — pH = 0,75.

Так как первое слагаемое отвечает здесь току, идущему на выделение водорода, а второе — току, идущему на реакцию электровосстановления (⁴), то можно сказать, что реакция электровосстановления ацетона есть реакция первого порядка относительно ионов водорода и дробного — относительно молекул ацетона. Общий кажущийся порядок реакции равен 1,37. Данные электрокапиллярных измерений в сочетании с поляризационными кривыми позволяют утверждать, что истинный порядок реакции электровосстановления ацетона на ртутном катоде равен двум, т. е. в элементарном акте принимают участие одна молекула ацетона и один ион водорода.

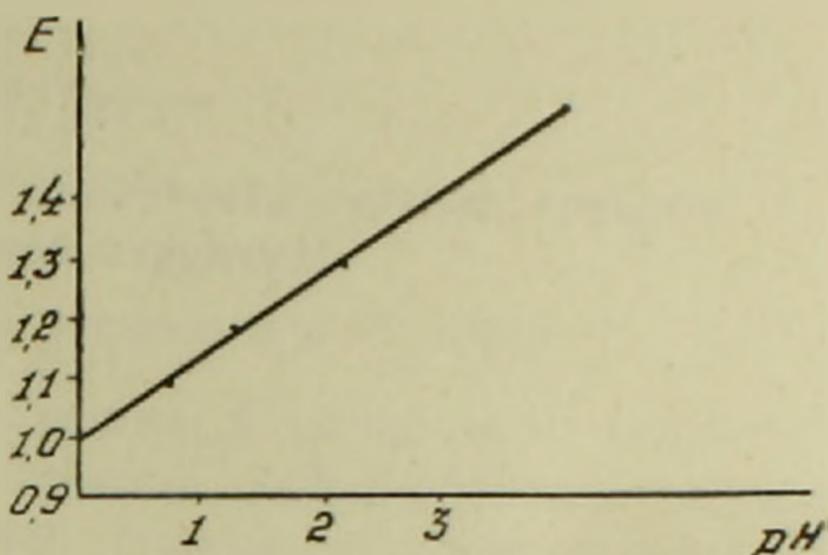


Рис. 6. Зависимость потенциала электрода от pH раствора при $J=5,52 \cdot 10^{-3}$ а и содержащий ацетон 0,2 моль/л с индифферентной добавкой сульфата аммония 0,25 моль/л.

Заключение. С помощью поляризационных и электрокапиллярных измерений исследована кинетика электровосстановления ацетона на ртутном катоде.

Определен порядок этой реакции и показано, что в элементарном процессе принимают участие ион водорода и молекула ацетона.

Ереванский политехнический институт

Ա. Ս. ՇՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ ԵՎ Լ. Ի. ԱՆՏՐՈՊՈՎ

Ացետոնի էլեկտրավերականգման կինետիկան սնդիկյա կատոդի վրա

Հաղորդման մեջ քննարկվում է ացետոնի էլեկտրավերականգման ուսուցիչի արագության վրա ազդող գործոնների նշանակությունը, այն է՝ էլեկտրոդի պոտենցիալը, ջրածին իոնների կոնցենտրացիան, վերականգնվող նյութի ադսորբցիան սնդիկյա կատոդի վրա և էլեկտրակապիլյար կորերի, ինչպես նաև բեռնացման չափումների օգնությամբ ցույց է արված, որ ացետոնի էլեկտրավերականգման ուսուցիչի սնդիկյա կատոդի վրա ընթանում է որպես երկրորդ կարգի ուսուցիչ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ И. Тафель, В. Шмитс. Z. Elektrochem., 8, 288 (1908); Е. Мюллер, Z. Elektrochem., 33, 253 (1927); С. Вильсон, К. Вильсон, Trans Elektrochem. Sos., 80, 151 (1941); О. Слоттербах, Trans Elektrochem. Sos., 92, 377 (1947); Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ДАН СССР, 84, 313 (1952). ² А. С. Оганесян, Электровосстановление ацетона на ртутном катоде, диссертация, Ереван (1950); ³ З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 268 (1944); ⁴ Л. И. Антропов, Докторская диссертация, Ереван (1946); Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев (1949), стр. 138; Журн. физ. химии, 24, 1428 (1950). ⁵ Н. Г. Ваграмян, Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 419 (1951).