

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ и М. Б. НЕЙМАН

**ТЕОРИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ
ВОДОРОДА В РАСТВОРАХ СЛАБЫХ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 6 XI 1951)

После создания Я. Гейровским⁽¹⁾ и Ильковичем⁽²⁾ теории диффузионных токов новой ступенью в развитии полярографии явились работы Брдички и Визнера⁽²⁾, посвященные изучению роли кинетики процессов на поверхности электрода.

Согласно современной теории, предельный ток складывается из двух частей — диффузионной и кинетической. Появление кинетической слагающей предельного тока возможно лишь для веществ, существующих в растворе в нескольких формах, различающихся по своей деполяризационной способности.

На основе представлений о кинетическом токе удалось дать количественное истолкование ряду экспериментальных фактов. Аномальное полярографическое поведение формальдегида было объяснено кинетикой дегидратации его молекул на электроде⁽⁴⁾; наличие двух волн восстановления изофорона и их зависимость от рН раствора — существованием двух форм с различными деполяризационными свойствами. Отсутствие пропорциональности между высотами волн и концентрациями анионов и молекул пировиноградной кислоты в различных буферных растворах объяснено рекомбинацией ионов кислоты на поверхности электрода⁽⁵⁾.

Однако, несмотря на свою плодотворность, представление о кинетическом токе недостаточно используется в полярографии.

Разряд ионов водорода слабых кислот изучался рядом авторов, тем не менее экспериментальные данные правильно не истолкованы. Так, И. А. Коршунов и сотрудники⁽⁶⁾ исследовали полярографическое поведение большого числа слабых кислот и пришли к теоретически необоснованному выводу, что величина предельного тока линейно зависит от логарифма константы диссоциации кислоты и прямо пропорциональна ее аналитической концентрации в растворе. Кемуля и Ходковский⁽⁷⁾ при исследовании предельных токов разряда ионов водорода из буферных растворов уксусной кислоты указывают на прямолинейную зависимость предельного тока от содержания уксусной кислоты в растворе, что, однако, не согласуется с их данными.

В настоящей работе мы приложили современную теорию предельных токов к анализу волн восстановления ионов водорода слабых кислот.

Предельный ток ионов водорода является суммой диффузионного тока, подчиняющегося уравнению Ильковича, и кинетического тока разряда ионов водорода, образующихся при диссоциации молекул кислоты на электроде. Кинетический ток пропорционален концентрации недиссоциированной кислоты в растворе. Таким образом,

$$i_{\text{пред}} = \kappa_{\text{H}^+} [\text{H}^+]_0 + N [\text{HA}]_0, \quad (1)$$

где α_{H^+} — константа уравнения Ильковича для ионов водорода, а N — фактор пропорциональности между величинами кинетического тока и концентрации кислоты в растворе.

Для того чтобы установить физический смысл величины N , рассмотрим изменение поверхностных концентраций $[Z]_s$ в процессе разряда ионов водорода:

$$\frac{d[H^+]_s}{dt} = \frac{\alpha_{H^+}}{sF} \left([H^+]_0 - \frac{[H^+]_s}{\alpha_{H^+}} \right) - k_1 [A^-]_s [H^+]_s + k_2 [HA]_s - \frac{i}{F_s}, \quad (2)$$

$$\frac{d[HA]_s}{dt} = \frac{\alpha_{HA}}{sF} \left([HA]_0 - \frac{[HA]_s}{\alpha_{HA}} \right) + k_1 [A^-]_s [H^+]_s - k_2 [HA]_s, \quad (3)$$

$$\frac{d[A^-]_s}{dt} = \frac{\alpha_{A^-}}{sF} \left([A^-]_0 - \frac{[A^-]_s}{\alpha_{A^-}} \right) - k_1 [A^-]_s [H^+]_s + k_2 [HA]_s. \quad (4)$$

В этих уравнениях s — средняя поверхность ртутной капли, F — число Фарадея, $\alpha_z = 605 D_z^{1/2} m^{1/2} t^{1/2}$; Γ_z — константа равновесия, равная $[Z]_s/[Z]_0$ [см], k_1 и k_2 — константы скорости рекомбинации и диссоциации.

При стационарном режиме электролиза

$$\frac{d[HA]_s}{dt} = 0; \quad \frac{d[A^-]_s}{dt} = 0; \quad \frac{d[H^+]_s}{dt} = 0. \quad (5)$$

Исключая из уравнений (2), (3) и (4) неизвестные $[HA]_s$ и $[A^-]_s$ и принимая во внимание (7), получим для силы тока

$$i = \alpha_{H^+} \left([H^+]_0 - \frac{[H^+]_s}{\alpha_{H^+}} \right) - \alpha_{A^-} [A^-]_0 + \frac{\alpha_{A^-}}{\alpha_{A^-}} \frac{\frac{\alpha_{A^-}}{sF} [A^-]_0 + \frac{k_2 \alpha_{HA} [HA]_0}{k_2 sF + \alpha_{HA}/\alpha_{HA}}}{\frac{\alpha_{A^-}}{sF \alpha_{A^-}} + k_1 [H^+]_s - \frac{k_1 k_2 [H^+]_s}{k_2 + \alpha_{HA}/sF \alpha_{HA}}}. \quad (6)$$

Когда i стремится к $i_{\text{пред}}$, то концентрация ионов водорода на поверхности падает до нуля, и уравнение (6) принимает вид:

$$i_{\text{пред}} = \alpha_{H^+} [H^+]_0 + \frac{sF k_2 \alpha_{HA} \alpha_{HA}}{sF k_2 \alpha_{HA} + \alpha_{HA}} [HA]_0. \quad (7)$$

Сравнивая (1) и (7), находим, что

$$N = \frac{sF k_2 \alpha_{HA} \alpha_{HA}}{sF k_2 \alpha_{HA} + \alpha_{HA}}. \quad (8)$$

Более строгий вывод с интегрированием дифференциальных уравнений диффузии приводит практически к такому же результату (8).

Чтобы выяснить зависимость $i_{\text{пред}}$ от общей концентрации кислоты c , выразим $[H^+]_0$ и $[HA]_0$ через c и константу диссоциации кислоты K_A :

$$[H^+]_0 = -\frac{K_A}{2} + \sqrt{\frac{K_A^2}{4} + K_A c}, \quad [HA]_0 = c + \frac{K_A}{2} - \sqrt{\frac{K_A^2}{4} + K_A c}. \quad (9)$$

После подстановки (9) в (7) получим в результате преобразований:

$$i_{\text{пред}} = Nc + \frac{K_A}{2} (x_{\text{H}^+} - N) \left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K_A}} - 1 \right). \quad (10)$$

Уравнение (10) показывает сложную зависимость величины предельного тока от концентрации и константы диссоциации кислоты. Чтобы проанализировать уравнение (10), берем производную $i_{\text{пред}}$ по c :

$$\frac{di_{\text{пред}}}{dc} = N + \frac{x_{\text{H}^+} - N}{\sqrt{1 + \frac{4c}{K_A}}}. \quad (11)$$

Так как $x_{\text{H}^+} > N$, то $di_{\text{пред}}/dc$ падает с ростом концентрации кислоты в растворе. В области малых концентраций, когда $c \ll K_A$, $di_{\text{пред}}/dc$ стремится к постоянному значению x_{H^+} , а в области концентраций, когда $c \gg K_A$, $di_{\text{пред}}/dc$ стремится к N .

Для подтверждения этих выводов нами исследовано поведение ряда слабых кислот на ртутном капельном катоде. Работа проводилась при температуре $25 \pm 0,2^\circ$. Для устранения волны кислорода все растворы готовились на заранее продуманном водородом $1 N$ водном растворе LiCl . Концентрации кислот проверялись титрованием. Осцилляции гальванометра гасились по методу Е. М. Скобца и Н. С. Кавецкого⁽⁹⁾.

Мы не приводили значения предельных токов к $m^{1/2} \cdot t^{1/2} = 1$, а все расчеты вели на числовую характеристику нашего капилляра, т. е. $m^{1/2} \cdot t^{1/2} = 1,47$. Так, для величины x_{H^+} взято значение $5,85 \cdot 10^{-3} \cdot 1,47 = 8,6 \cdot 10^{-3}$ а/моль. По двум экспериментальным значениям предельного тока по (10) вычислялись средние значения величин N , которые далее служили для построения кривых $i_{\text{пред}} = f(c)$. На рис. 1 изображены вычисленные по (10) кривые для 6 из 7 исследованных кислот (7-я — фенилуксусная кислота — имеет кривую, очень близкую к кривой бензойной кислоты, и поэтому нами не приведена). На том же рисунке кружками показаны результаты наших экспериментов. Как видно из рисунка, экспериментальные значения предельных токов хорошо укладываются на теоретические кривые.

Измеренная нами волна шавелевой кислоты включает в себя ток восстановления самой кислоты. Общую волну тем не менее можно считать за чисто водородную, так как в процессе восстановления шавелевой кислоты участвуют ионы водорода⁽¹¹⁾.

Табл. 1 содержит сводку экспериментальных данных и вычисленных из них величин. Значения предельных токов экстраполированы для удобства к одинаковым концентрациям. Значения x_{A^-} рассчитаны из данных по электропроводности. За отсутствием данных при расчете $k_{2\text{ана}}$ по уравнению (8) использовались величины x_{A^-} вместо $x_{\text{НА}}$. В связи

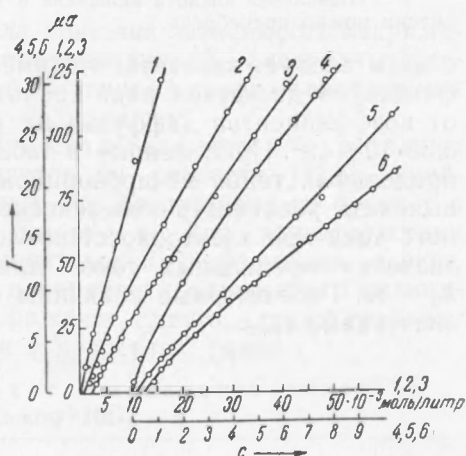


Рис. 1. Кривые $i = f(c)$ для слабых кислот. 1 — шавелевая, 2 — хлоруксусная, 3 — муравьиная, 4 — салициловая, 5 — уксусная, 6 — бензойная. Все кривые проходят через начало координат. Для ясности чертежа они сдвинуты по оси абсцисс, причем масштаб кривых 4—6 увеличен по оси абсцисс в 5 раз, по оси ординат — в 4 раза

Таблица 1

Полярографические свойства слабых кислот

Кислота	K_A	N мг/ммоль	$i_{пред}$, μA		$c=10 \cdot 10^{-3}$ мол/л	χ_A мг/ммоль	$K_{2,3}^{a}NA$ в 10^{-3} см/сек
			$c=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л	$c=5 \cdot 10^{-3}$ мол/л			
Щавелевая *	$5,90 \cdot 10^{-2}$	2,00	9,0	40,4	71,5	2,98	1,86
Хлоруксусная	$1,40 \cdot 10^{-3}$	2,73	6,7	25,6	45,5	2,88	15,7
Салициловая	$1,06 \cdot 10^{-3}$	1,70	6,1	21,5	36,4	2,68	1,41
Муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	2,67	4,7	18,4	34,5	3,38	4,18
Бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$	1,87	3,3	12,9	23,8	2,64	1,98
Фенилуксусная	$5,45 \cdot 10^{-5}$	1,75	3,2	12,2	22,4	2,56	1,71
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,29	3,1	13,2	25,5	2,94	3,18

* Щавелевая кислота включена в таблицу, так как ее второй ступенью диссоциации можно пренебречь.

с этим следует заметить, что имеющиеся в литературе значения коэффициентов диффузии ряда кислот⁽¹²⁾ лишь незначительно отличаются от коэффициентов диффузии их анионов. Величина s бралась равной $3,38 \cdot 10^{-3}$ см². Приведенные в табл. 1 данные показывают, что величины предельных токов не пропорциональны концентрациям кислот. Чтобы выяснить реальность кинетического ограничения величины предельного тока при электровосстановлении ионов водорода, мы вычислили значения предельных токов для крайних случаев, когда $k_2 = 0$ и $k_2 = \infty$. Рассчитанные величины сопоставлены в табл. 2 с найденными значениями $i_{эксп}$.

Таблица 2

Значения предельных токов некоторых слабых кислот
 $c = 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $t = 25^\circ$, фон 1 N LiCl

Кислота	i_1 , μA	$i_{эксп}$, μA	i_2 , μA
Щавелевая	39,5	40,4	40,7
Хлоруксусная	17,8	25,6	26,3
Салициловая	15,7	21,5	24,2
Муравьиная	7,4	18,4	21,4
Бензойная	4,5	12,9	16,3
Фенилуксусная	4,3	12,2	15,8
Уксусная	2,5	13,2	16,3

Из наших опытов (см. табл. 2) следует большая вероятность того, что кинетическое ограничение предельного тока имеет место в случае восстановления ионов водорода в растворах ряда слабых кислот.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные дискуссии.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Гейровский, Полярографический метод, Л., 1937. ² D. Ilcovič, Coll., 6, 498 (1934). ³ R. Brdička и K. Wiesner, Naturwiss., 31, 247 (1943). ⁴ K. Veselý, R. Brdička, Coll., 12, 313 (1947). ⁵ R. Brdička, Coll., 12, 212 (1947). ⁶ И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова и М. К. Щенникова, ЖФХ, 23, 1292 (1949); Журн. аналит. хим., 6, 96 (1951). ⁷ W. Kemmala, J. Chodkowski, Coll., 15, 1091 (1950). ⁸ J. Koutecký, V. Brdička, Coll., 12, 337 (1947). ⁹ Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Зав. лаб., 15, 1299 (1949). ¹⁰ K. Wiesner, Zs. f. Elektrochem., 49, 164 (1943). ¹¹ Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, 997 (1951). ¹² Справочник физ., хим. и технологич. величин Технической энциклопедии, 7, стр. 256—257, М., 1931.