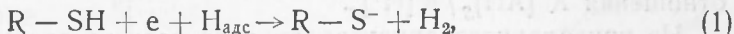


Академик А. Н. ФРУМКИН и Е. П. АНДРЕЕВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Многие органические соединения обладают способностью понижать величину водородного перенапряжения. Это явление наблюдается в присутствии ряда алкалоидов и тел, содержащих сульфгидрильную группу. По Гейровскому (1), в последнем случае каталитическое действие определяется реакциями



По этой схеме присутствие катализатора ускоряет переход от адсорбированного атома Н к молекуле H_2 . Такое допущение находится в соответствии с теорией водородного перенапряжения Гейровского.

Для того чтобы привести схему (1) в соответствие с представлением, согласно которому медленной стадией при выделении H_2 на ртутном катоде является переход иона H^+ в атом Н, нужно представить ее в следующем виде:



для большей общности мы обозначили отрицательно заряженную группу атомов через A^- . Схема (2) почти совпадает со схемой, предложенной Брди́чка (2). В этой схеме адсорбированные молекулы АН играют роль донора протонов по отношению к отрицательно заряженной поверхности металла. Однако схема (2) недостаточна для объяснения больших каталитических эффектов при выделении водорода в тех случаях, когда они наблюдаются в кислых растворах.

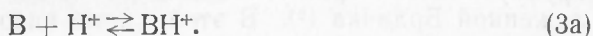
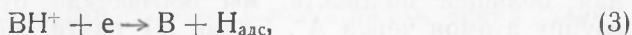
Действительно, скорость реакции (2) равна $K' [\text{АН}]_s \exp\left[-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1')F}{RT}\right]$, где $[\text{АН}]_s$ — поверхностная концентрация адсорбированных молекул АН, φ — потенциал электрода, ψ_1' — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от его поверхности. Подобным же образом скорость некатализированного выделения водорода можно выразить через $K [\text{H}^+]_s \exp\left[-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}\right]$. При заданном φ величину в показателе можно считать одинаковой в обоих выражениях, пренебрегая в первом приближении изменением величины ψ_1 при адсорбции нейтральной молекулы, что допустимо в случае адсорбции на поверхности, несущей значительный отрицательный заряд*, и не слишком

* По крайней мере, знак величины ψ_1 в этих условиях остается неизменным.

больших заполнениях поверхности. Согласно соотношению Бренштеда, K'/K равно K_A^α , где K_A — константа диссоциации слабой кислоты АН и $\alpha \sim 0,5$. Если $K_A \leq 10^{-5}$, то, следовательно, K'/K по порядку величины не превышает 10^{-2} , и для того чтобы отношение $K' [АН]_S / K [H^+]_S$ превышало единицу, т. е. чтобы наблюдался заметный каталитический эффект, необходимо, чтобы $[АН]_S / [H^+]_S$ было бы большим числом. В нормальном растворе кислоты при перенапряжении $\eta = 1$ в на ртутном электроде $[H^+]_S \sim 1,5 \cdot 10^{-10}$ мол/см², между тем как в случае органических молекул, с которыми мы имеем дело в полярографии, $[АН]_S$ не превышает $6 \cdot 10^{-10}$ мол/см². Отношение $[АН]_S / [H^+]_S$, таким образом, в лучшем случае равно нескольким единицам. Для того чтобы оно сделалось велико, необходимо, чтобы величина $[H^+]_S$ была существенно понижена, что возможно лишь при достаточно высоких рН в присутствии избытка других катионов. Более благоприятный результат мы получили бы, если бы приписали величине K_A значение, превышающее 10^{-5} . Однако введение нескольких полярных групп в молекулу, необходимое для повышения константы диссоциации K_A , одновременно приводит к снижению адсорбируемости, что должно в значительной мере компенсировать влияние увеличения K_A на возможную величину отношения $K' [АН]_S / K [H^+]_S$.

Из приведенного ориентировочного расчета следует, что в случае, когда донором протонов являются адсорбированные нейтральные молекулы, заметное снижение водородного перенапряжения может наблюдаться только при повышенных значениях рН. Условия для каталитического выделения водорода еще более неблагоприятны в случае, когда донорами протонов являются анионы, что находится в согласии с отсутствием каталитического выделения водорода в фосфатных буферах (3).

Более эффективной причиной снижения водородного перенапряжения может быть адсорбция катионов типа BH^+ , образовавшихся вследствие присоединения иона водорода к нейтральной молекуле В. Для этого необходимо, чтобы катион BH^+ хорошо адсорбировался поверхностью электрода и был достаточно сильной кислотой, т. е. чтобы В было слабым основанием. Каталитическое выделение водорода протекает в этом случае по схеме*:



Отличие этого случая от рассмотренного выше заключается в том, что специфическая адсорбция катиона вызывает существенное изменение строения двойного слоя, а именно, при достаточной величине адсорбции величина ψ_1 меняет свой нормальный отрицательный знак на положительный. Учитывая это изменение ψ_1 , для отношения скоростей выделения водорода в присутствии катализатора и в его отсутствии мы получаем

$$\frac{K' [BH^+]_S}{K [H^+]_S} \exp \frac{\alpha (\psi'_1 - \psi_1) F}{RT}.$$

Как и в случае, рассмотренном выше, величина K'/K может быть

* Мы предполагаем, что прямая и обратная реакции (3a) протекают достаточно быстро по сравнению с процессом разряда (3), так что сохраняется равновесие между В, H^+ и BH^+ . Условие это не всегда выполняется, так как реакции, подобные реакциям (3a), протекают с конечной скоростью, что приводит в некоторых случаях к появлению кинетических ограничений предельных токов. Указанное допущение, однако, законно, если сделать скорость разряда достаточно малой, что всегда может быть достигнуто проведением электролиза при не слишком отрицательных потенциалах.

выражена через K_A^α , но появление множителя, содержащего величину $\alpha(\psi_1' - \psi_1)F/RT$ в показателе, существенно сказывается на значении отношения в целом. Действительно, например, при $\psi_1' = 0,3$ в, $\psi_1 = -0,05$ в, $\alpha = 0,5$

$$\exp \frac{\alpha(\psi_1' - \psi_1)F}{RT} = 10^3.$$

Таким образом, каталитические эффекты, которых можно ожидать в тех случаях, когда донором водорода является катион, могут значительно превысить эффекты, происходящие за счет отщепления протона от нейтральных молекул*. Необходимо, однако, иметь в виду, что действие поверхностно-активных катионов двоякое. Наряду с созданием дополнительной возможности для реакции выделения водорода, обусловленной разрядом катионов VH^+ , адсорбция катионов тормозит разряд адсорбированных ионов H_3O^+ . Последний эффект также связан с переходом величины ψ_1 к положительным значениям, который влечет за собой снижение поверхностной концентрации $[H_3O^+]_S$. Наконец, наряду с адсорбцией катионов VH^+ , возможна и адсорбция молекул В, которая также приводит к замедлению разряда иона H_3O^+ .

Эффект торможения наблюдается в чистом виде при адсорбции катионов тетразамещенных аммониев, например $N(C_4H_9)_4^+$, которые не способны служить донорами протонов⁽⁵⁾. Снижение перенапряжения удается обнаружить при введении в растворы кислот таких слабых оснований, как дифениламин и *n*-толуидин**. Как и следовало ожидать на основании вышесказанного, в зависимости от концентрации кислоты в этих случаях можно наблюдать как снижение (рис. 1), так и повышение перенапряжения (рис. 2). При достаточно отрицательных потенциалах наблюдается исчезновение эффекта снижения перенапряжения, вызванное десорбцией адсорбированных частиц (рис. 1); при уменьшении концентрации органического основания потенциал десорбции делается более положительным.

Дифениламин и *n*-толуидин принадлежат к числу очень слабых оснований с константами основности $K_B = [VH^+][OH^-]/[B]$ равными,

* Мы считаем поэтому весьма вероятным предположение, высказанное С. Г. Майрановским и М. Б. Нейманом⁽⁴⁾, согласно которому каталитические волны в присутствии веществ с сульфгидрильной группой происходят не по схеме Брдижки, а вызваны образованием и разрядом ионов сульфония. Однако, так как эти авторы не учитывали влияния строения двойного слоя на механизм разряда, они не могли обосновать правильность своего предположения.

** Снижение водородного перенапряжения на ртути в присутствии ацетофенона и дифениламина наблюдали также М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова⁽⁶⁾ и М. К. Щенникова и И. А. Коршунов⁽⁷⁾.

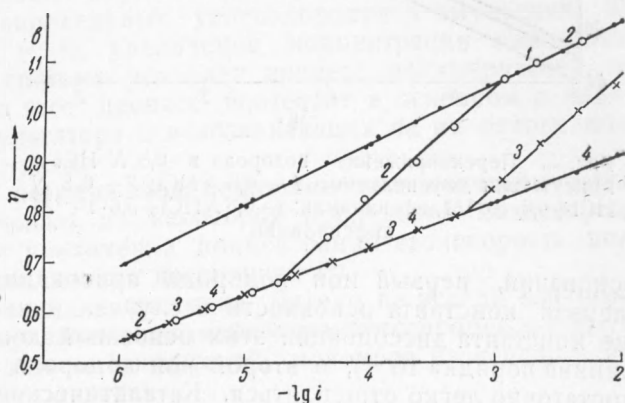


Рис. 1. Перенапряжение в 1 N HCl в присутствии дифениламина. 1 — 1 N HCl; 2 — 1 N HCl + $1,34 \cdot 10^{-5}$ M дифениламин; 3 — 1 N HCl + $4,3 \cdot 10^{-4}$ M дифениламин; 4 — 1 N HCl + $1,34 \cdot 10^{-3}$ M дифениламин

соответственно, $7,6 \cdot 10^{-14}$ и $1,2 \cdot 10^{-9}$. Кислотные константы диссоциации K_A катионов ВН^+ , равные $K_{\text{Н}_2\text{О}}/K_{\text{В}}$, где $K_{\text{Н}_2\text{О}}$ — константа диссоциации воды, в этом случае относительно велики. В случае алифатических аминов, являющихся гораздо более сильными основаниями, в согласии с вышесказанным, не наблюдается снижения водородного перенапряжения в кислых растворах, так как величины K_A слишком малы. При достаточно высоких значениях рН, однако, эффект снижения водородного перенапряжения должен наблюдаться и в этом случае. При $\text{рН} > 5$, как показали В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова⁽³⁾, он наблюдается и в растворе солей аммония, несмотря на то, что ион NH_4^+

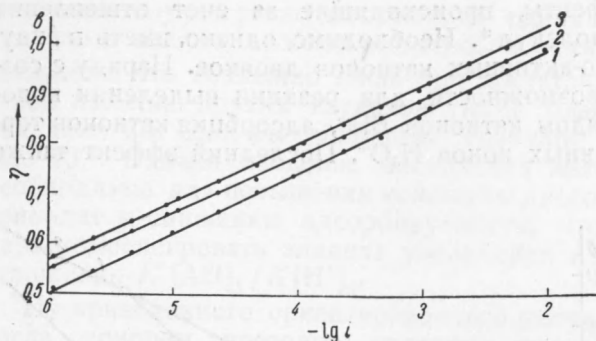


Рис. 2. Перенапряжение водорода в 6,8 N HCl в присутствии дифениламина. 1 — 6,8 N HCl; 2 — 6,8 N HCl + $5,6 \cdot 10^{-3}$ M дифениламин; 3 — 6,8 N HCl + $5,6 \cdot 10^{-2}$ M дифениламин

не обладает специфической адсорбируемостью. Возможно, что изложенные соображения применимы и к объяснению других каталитических эффектов, описанных в полярграфической литературе. Каталитические эффекты алкалоидов группы хинина могут быть связаны с присоединением второго иона H^+ к молекуле основания, так как, судя по силе этих

оснований, первый ион водорода присоединяется слишком прочно (первая константа основности в случае хинина порядка 10^{-6}). Вторая же константа диссоциации этих оснований достаточно мала (в случае хинина порядка 10^{-10}), и второй ион водорода должен, следовательно, достаточно легко отщепляться. Каталитическое действие оснований определяется, однако, не только их кислотно-основными свойствами, но и адсорбируемостью на электроде. Как известно из полярграфической литературы, при катализированном выделении водорода на кривых зависимости силы тока от напряжения во многих случаях наблюдаются максимумы, не связанные, повидимому, с движением поверхности ртути. Явление это можно объяснить десорбцией каталитически активных молекул при увеличении катодной поляризации, если она происходит в достаточно узком интервале потенциалов. Однако в случае дифениламина (рис. 1) десорбция происходит в относительно широком интервале потенциалов и приводит лишь к замедлению возрастания тока с поляризацией, но не к его спаду. Вопрос о природе этих максимумов нуждается в дополнительном экспериментальном исследовании.

Поступило
16 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Heyrovsky, Polarographie, Wien, 1941. ² R. Brdička, Coll. Trav. Chim. Tchechoslovaquie, 8, 366 (1936). ³ В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ, 23, 413 (1949). ⁴ С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 87, 805 (1952). ⁵ З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939). ⁶ М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, ЖФХ, 23, 1457 (1949). ⁷ М. К. Шенникова, И. А. Коршунов, ЖФХ, 22, 503 (1948).