

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. БАГОЦКИЙ и И. Е. ЯБЛОКОВА

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ
РТУТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 II 1954)

Каталитическое разложение перекиси водорода металлами неоднократно служило предметом исследований (см., например, ⁽¹⁾). Разложение перекиси водорода поверхностью платины изучалось, в частности, Л. В. Писаржевским и В. А. Ройтером ⁽²⁾, которые считают, что разложение обусловлено протеканием электрохимических процессов восстановления перекиси водорода на активных участках платины и окисления на неактивных участках.

Кинетика каталитического разложения перекиси водорода на поверхности металлов может быть количественно интерпретирована на основе представлений о сопряженных электрохимических реакциях. Эти представления получили в последнее время широкое распространение для объяснения ряда закономерностей саморастворения (коррозии) металлов. В отличие от выводов Л. В. Писаржевского и В. А. Ройтера, применение этих представлений к реакции разложения перекиси водорода не требует определенных предположений об активности разных участков поверхности, а опирается лишь на опытно установленные кинетические закономерности протекания реакций электрохимического окисления и восстановления перекиси на данном электроде. Поэтому эти представления применимы и для металлических катализаторов с однородной поверхностью, например, для жидкой ртути.

Нами в работе ⁽³⁾ были подробно изучены реакции электрохимического восстановления и окисления перекиси водорода на капельном ртутном электроде. На рис. 1 представлены пересчитанные для неподвижного ртутного электрода анодная и катодная поляризационные кривые, измеренные в буферном растворе со значением рН 12,9, содержащем 0,14 экв/л перекиси водорода. Было показано, что при протекании катодной реакции восстановления перекиси водорода поляризация электрода обусловлена замедленностью электрохимической стадии (присоединение первого электрона к молекуле перекиси водорода), в то время как в случае анодной реакции окисления перекиси в щелочных растворах поляризация ртутного электрода носит концентрационный характер.

При прохождении внешнего электрического тока через ртутный электрод, погруженный в раствор перекиси водорода, восстановление перекиси возможно только за счет тех электронов, которые выделяются при одновременном окислении перекиси, т. е. другими словами, эти две реакции должны протекать одновременно и с одинаковой скоростью. Кривые рис. 1 получены из прямых опытных данных, относящихся к процессам окисления или восстановления перекиси в отдельности. Если принять, что оба эти процесса являются независимыми друг от друга, т. е. что протекание одного процесса не влияет на кинетические закономерности

одновременно протекающего второго процесса, то точка пересечения катодной и анодной кривой на рис. 1 соответствует равенству скоростей электрохимического окисления и восстановления перекиси водорода. Стационарный потенциал ртутного электрода, погруженного в раствор перекиси водорода, должен соответствовать ординате точки пересечения. Общая скорость каталитического распада перекиси водорода как следствие сопряженного электрохимического окисления и восстановления должна, очевидно, равняться удвоенному значению абсциссы точки пересечения.

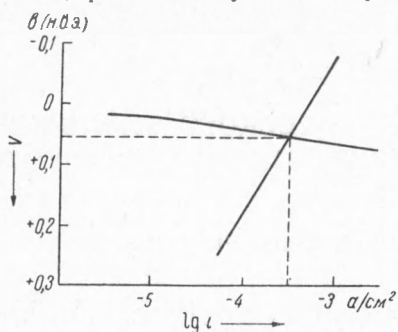


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного окисления и катодного восстановления перекиси водорода на ртутном электроде

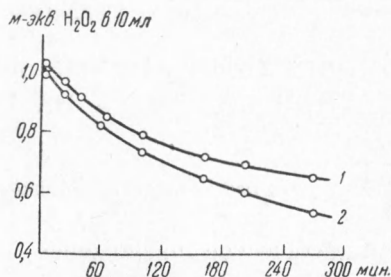


Рис. 2. Кривые разложения перекиси водорода в щелочном растворе без ртути (1) и в присутствии металлической ртути (2)

Изложенные теоретические представления сопоставлялись с опытными данными по скорости каталитического разложения перекиси водорода металлической ртутью в щелочных растворах. Скорость разложения перекиси определялась в закрытых стеклянных сосудах, стенки которых, для уменьшения влияния стекла парафинировались. На дно сосудов наливалась ртуть, поверхность которой равнялась 7,06 см². Объем исследуемых растворов равнялся 100 мл. В разных опытах концентрация перекиси колебалась от 0,09 до 0,3 экв/л, pH растворов от 12 до 13. Перед началом опытов растворы подвергались очистке путем катодной поляризации на ртутном электроде в течение 2—3 час. Скорость разложения перекиси определялась по изменению ее концентрации во времени. Для этой цели периодически брались небольшие пробы раствора, которые после подкисления титровались 0,1 N раствором перманганата калия. Разложение перекиси водорода в объеме раствора учитывалось путем проведения параллельных опытов в строго одинаковых условиях, но без ртути. Следует отметить, что в условиях наших опытов скорость каталитического и объемного разложения перекиси водорода были соизмеримы.

На рис. 2 приведены кривые разложения 0,1 N раствора перекиси водорода при значении pH 12,6 на ртути (2) и без ртути (1). В результате нескольких измерений было установлено, что средняя скорость каталитического разложения перекиси водорода при концентрациях, не превышающих 0,15 экв/л, колеблется в пределах от 1,2 до $7,8 \cdot 10^{-4}$ а/см² (при пересчете на электрические единицы). Для больших концентраций перекиси водорода скорость ее разложения резко возрастает. Стационарный потенциал ртути в воде приведенных измерений колебался около значений 0,040 в (н. в. э.).

Приведенные опытные данные в пределах точности измерений хорошо согласуются с данными, вычисленными на основании изложенного выше механизма каталитического разложения перекиси водорода. Действительно, из рис. 1, построенного на основании независимых электрохимических измерений, следует для стационарного потенциала ртутного электрода также значение 0,04 в, а для скорости самопроизвольного разложения перекиси — значение $6 \cdot 10^{-4}$ а/см².

Из приведенного сопоставления вытекает, что представления о сопряженных электрохимических реакциях восстановления и окисления перекиси водорода позволяют удовлетворительно объяснить кинетику каталитического разложения перекиси водорода в неконцентрированных растворах на поверхности металлической ртути.

В более концентрированных растворах опытно определенная скорость разложения перекиси водорода в десятки раз превышает вычисленную, что, возможно, связано с начинающимся в таких растворах разложением перекиси водорода по цепному механизму за счет перехода активных промежуточных продуктов с поверхности ртутного электрода в объем раствора.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания и дискуссию результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Перекись водорода и перекисные соединения, под ред. проф. М. Е. Позина, 1951. ² Л. В. Писаржевский. Избр. тр., Изд. АН УССР, 1936, стр. 547.
³ И. Е. Яблокова, В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599 (1952).