

## О ВЛИЯНИИ pH НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

*Н. Т. Ваграмин и Л. И. Антропов*

Процесс электрогидрирования органических веществ является вторичной реакцией, совершающейся за счет катодно выделяющегося водорода, производящего гидрирование в той или другой форме. Исследование зависимости потенциала при процессе электрогидрирования от pH раствора представляет поэтому интерес с точки зрения выяснения формы, в которой водород участвует в процессе электрогидрирования.

Хотя существование влияния характера среды на выход, а иногда и на природу продуктов электровосстановления не подлежит сомнению [1], но до настоящего времени не проводилось количественного изучения роли pH при реакциях электровосстановления и величина pH не сопоставлялась с величинами катодных потенциалов\*.

В настоящем сообщении излагаются результаты измерений перенапряжения на ртутном и платиновом катодах при электровосстановлении нитробензола в растворах с различной концентрацией водородных ионов.

### Аппаратура и методика исследования

Значения pH раствора измерялись до и после проведения каждого опыта. Предварительные параллельные измерения с хингидронным и стеклянным электродами показали, что pH во всех исследованных растворах может быть определен при помощи хингидронного электрода и все приводимые далее цифры получены с этим электродом.

В выбранной, довольно узкой области плотностей тока ( $10^{-5}$ — $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>) pH раствора в ходе снятия поляризационной кривой менялось не более чем на 10%, при условии, что на замер каждой точки расходовалось не более 2 мин.

Этиловый спирт освобождался от альдегидов и сивушных масел, нитробензол подвергался перегонке и кристаллизации, серная кислота очищалась электролитически между платиновыми электродами, все растворы готовились на бидистиллированной воде. Ртуть после обычной химической обработки перегонялась в вакууме.

При работе с ртутью конструкция электролизера была несколько изменена (см. предыдущее сообщение): в катодное пространство электролизера вводилась чашечка с ртутью, служившая катодом (рис. 1), и производилась дополнительная катодная очистка в самом электролизере. Капля ртути после катодной очистки выбрасывалась из чашечки и выводилась из электролизера. Во всех растворах находился избыток нейтрального электролита — сернокислого натрия.

### Результаты измерений

#### Опыты с ртутным катодом

Для ртутного электрода в растворах, насыщенных водородом, не удается получить воспроизводимых значений потенциала при отсутствии тока. Значения равновесного потенциала определялись поэтому расчетным путем по измеренным значениям pH.

На рис. 2 приведена зависимость между потенциалом ртутного катода (против ртутного сульфатного электрода с потенциалом  $0,650 \pm 0,05$  В по водородной шкале) и логарифмом плотности тока при различных значениях pH в спиртово-сернокислотных растворах (50% по объему этилового спирта).

\* См., однако, данные Тахи [2] по влиянию pH на потенциал полувоины при восстановлении фурфурола.

Опытные точки, за исключением тех, которые относятся к малым токам, где, вероятно, имеет место деполяризация, укладываются на прямую с наклоном  $\approx 0,13$ , что немного выше наклона, полученного при весьма точных измерениях Э. А. Иофа [3], С. Д. Левиной [4] и других. Выпадение верхних точек для раствора с  $\text{pH} = 3,6$  может быть отнесено, повидимому, за счет увеличения щелочности вблизи катода при токах порядка миллиампера.

Зависимость между потенциалом и  $\text{pH}$  при заданной силе тока — линейна, наклон прямых составляет 0,115, т. е. перенапряжение растет на 0,056 V при увеличении  $\text{pH}$  на единицу; 0,059 V падает на изменение

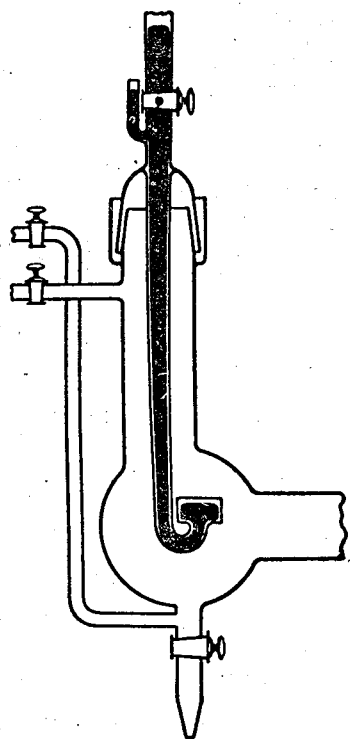


Рис. 1. Эскиз катодной части электролизера при работе с ртутным электродом

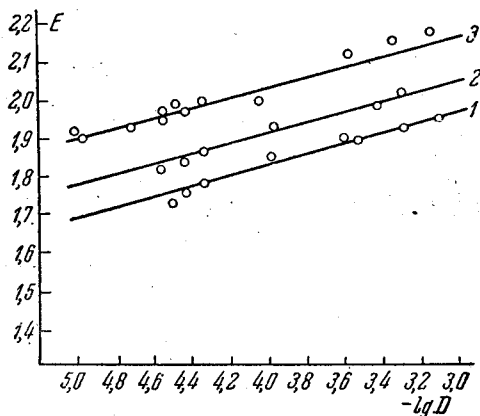


Рис. 2. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернохлористых растворах с различным  $\text{pH}$ : 1 —  $\text{pH} = 1,7$ ; 2 —  $\text{pH} = 2,5$  и 3 —  $\text{pH} = 3,6$

с  $\text{pH}$  равновесного потенциала. Этот результат весьма хорошо совпадает с данными других авторов и отвечает теории замедленного разряда, предсказывающей увеличение перенапряжения на 0,059 V (при 25° C) при уменьшении концентрации водородных ионов в десять раз.

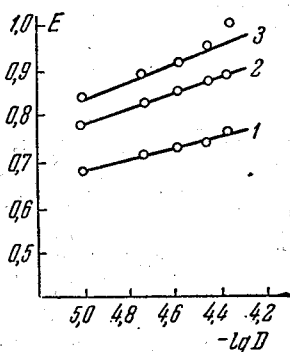


Рис. 3. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернохлористом растворе, содержащая  $5 \cdot 10^{-4}$  г·моль/л нитробензола при трех различных  $\text{pH}$ : 1 —  $\text{pH} = 0,3$ ; 2 —  $\text{pH} = 2,0$  и 3 —  $\text{pH} = 2,37$

Далее были сняты поляризационные кривые в растворах, содержащих нитробензол.

На рис. 3—5 в полулогарифмических координатах нанесены опытные данные для трех различных концентраций нитробензола. Наклон получающихся прямых колеблется в пределах от 0,105 до 0,130; все

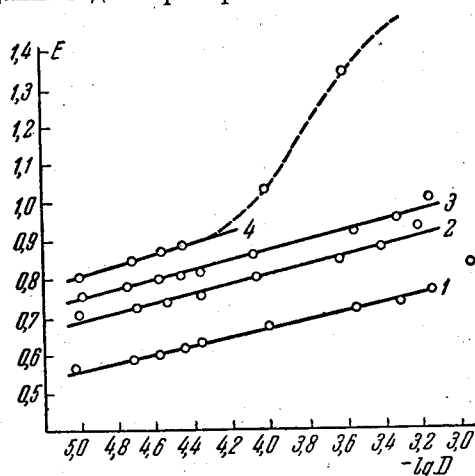


Рис. 4. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернокислотном растворе, содержащем  $5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$  нитробензола при различных pH: 1 — pH = 0,62; 2 — pH = 1,65; 3 — pH = 2,33 и 4 — pH = 3,38

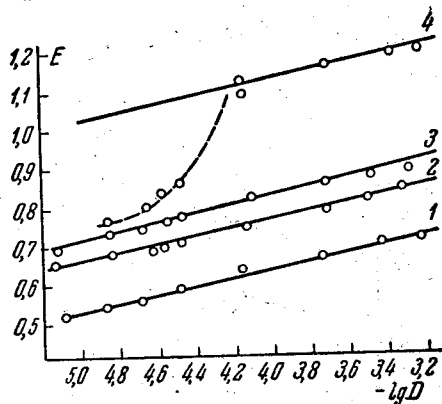


Рис. 5. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернокислотном растворе, содержащем  $5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$  нитробензола при различных pH: 1 — pH = 0,76; 2 — pH = 1,75; 3 — pH = 2,4 и 4 — pH = 4,93

прямые лежат значительно ниже, чем соответствующие прямые в растворах, не содержащих нитробензола, — наблюдается заметная деполаризация.

Повышение pH приводит к увеличению перенапряжения, причем, так же как и в случае растворов серной кислоты, рост pH на единицу увеличивает потенциал на 0,115 V.

#### Опыты с платиновым катодом

Были сняты кривые потенциал — сила тока в растворах серной кислоты различной концентрации и в спиртово-сернокислотных растворах с различным содержанием серной кислоты и нитробензола. В каждом случае измерялись равновесный потенциал и pH раствора. По полученным данным была вычерчена зависимость потенциала электрода (равновесного и под током) от pH.

На рис. 6 приведена зависимость потенциала электрода от pH раствора; необходимые пояснения даны под рисунком.

Из рис. 6 следует, что в согласии с теорией равновесный потенциал водородного электрода в водных и спиртово-водных растворах серной кислоты линейно зависит от pH, причем в исследованной области наклон прямой отвечает теоретическому и составляет примерно 0,06.

Продолжение прямой до pH = 0 дает  $E = 0,655 \text{ V}$ , т. е. потенциал — сульфатного электрода. Это может служить доказательством достаточно тщательной очистки растворов, водорода и электрода.

В растворах, содержащих нитробензол, также существует линейная зависимость между потенциалом электрода при отсутствии тока и pH раствора, причем, потенциал изменяется на 0,06 V при изменении pH на единицу. Прямая 4 оказывается в то же время сдвинутой относительно прямой 1 в сторону более положительных значений, т. е. за равновесный потенциал водородного электрода.

Потенциал водородного электрода под током в растворах, не содержащих нитробензола, также дает прямую при нанесении его против рН раствора; эта прямолинейная зависимость сохраняет свой вид при различных силах тока (на рисунке приведены прямые 2 и 3, относящиеся к двум плотностям тока). Однако наклон оказывается здесь несколько большим и составляет 0,070—0,075.

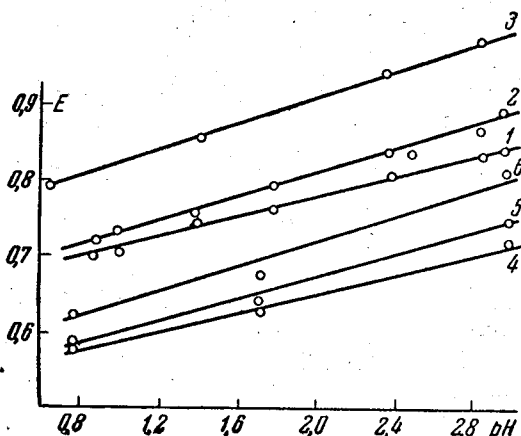


Рис. 6. Зависимость потенциала платинового электрода от рН раствора: 5 — равновесный потенциал — рН; 2 — потенциал электрода под током  $1 \cdot 10^{-4}$  А — рН; 3 — потенциал электрода под током  $2 \cdot 10^{-3}$  А — рН; 4 — потенциал электрода — рН в растворе, содержащем  $2 \cdot 10^{-2}$  г·моль/л нитробензола; 5 и 6 — то же, что 4, но при токе  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  А

Введение нитробензола, смещая прямую неравновесный потенциал — рН в сторону более положительных значений потенциала, не влияет на ее наклон, который и в этом случае лежит в пределах 0,070—0,075 (прямые 5 и 6).

### Обсуждение результатов

В теории замедленного разряда принимается обычно, что при определенных условиях перенапряжение увеличивается примерно на 0,06 В на каждую единицу рН. Однако, как известно, это положение справедливо только в том случае, если коэффициент  $\alpha$  в уравнении

$$i = k_1 c_{H^+} e^{\frac{\alpha F \psi}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}} \quad (1)$$

составляет 0,5, т. е. если наклон прямой  $\eta - \lg D$  равен 0,12\*.

Для любого же  $\alpha$ , учитывая, что  $\psi = E - \zeta$ , получаем соотношения:

$$i = k_1 c_{H^+} e^{\frac{\alpha F (E - \zeta)}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}}, \quad (2)$$

и если  $\zeta = \text{const}$ , то

$$E = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H^+}, \quad (3)$$

но так как  $E = E_{\text{равн}} + \eta$ , а  $E_{\text{равн}} = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const}$ ,

$$\text{то} \quad \eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{F} \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \text{pH}, \quad (4)$$

т. е. в зависимости от наклона полулогарифмической по прямой  $i$ , следовательно, величины  $\alpha$ , изменение перенапряжения с рН может быть весьма различным.

\* В уравнении (1)  $\psi$  — падение потенциала в гельмгольцевской части двойного слоя и  $\zeta$  падение потенциала в диффузной части двойного слоя.

На ртутном катоде наклон прямых  $\eta = \lg D$  оказался равным приблизительно 0,12, откуда  $\alpha = 0,5$  и перенапряжение водорода должно увеличиваться на 0,06 V при повышении рН на единицу, что и было нами найдено на опыте.

Как было показано одним из авторов [5], в том случае, когда гидрирование органических соединений совершается за счет ионов водорода, находящихся в двойном слое, скорость реакции, а следовательно, и поляризация должны зависеть от концентрации водородных ионов, причем

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_{H^+} c_R^\beta} + \frac{RT}{F} \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \text{pH} \quad (5)$$

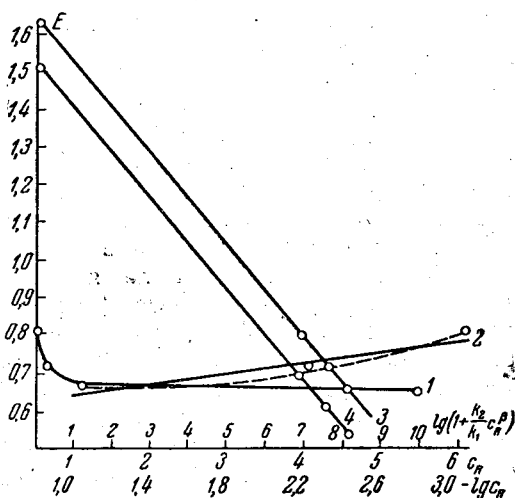
— если скорость реакции определяется одновременным присоединением двух ионов водорода и

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^\beta} + \frac{RT}{F} \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \text{pH} \quad (6)$$

— если замедленным является присоединение одного иона водорода, а присоединение второго протекает беспрепятственно.

Рис. 7. Зависимость потенциала ртутного катода при заданной силе тока ( $1 \cdot 10^{-5}$  А) от концентрации нитробензола.

1 —  $E - c_R$ ; 2 —  $E - \lg c_R$ ; 3 —  $E - \lg(1 + 1 \cdot 10^9 c_R^{0,625})$  при рН = 2 и 4 —  $E - \lg(1 + 1 \cdot 10^9 c_R^{0,625})$  при рН = 1



Как следует из рис. 7, опытные данные хорошо укладываются в уравнение (6) со значением  $\frac{k_2}{k_1}$ , равным  $10^9$ .

Множитель перед концентрацией деполаризатора здесь не зависит от концентрации водородных ионов и величина  $\beta$  составляет 0,625 (на рисунке представлены две прямые, относящиеся к растворам с рН = 1, и с рН = 2).

Применимость уравнения (6) с  $\alpha = 0,5$  к электровосстановлению нитробензола совершенно однозначно говорит о том, что здесь, на ртутном катоде, мы имеем дело с ионным гидрированием, а не с гидрированием атомами водорода, адсорбированными металлом.

Значительно менее определенные заключения можно сделать относительно механизма гидрирования на платиновом катоде. Здесь  $\alpha$ , найденная по наклону прямых  $\eta - \lg D$ , практически не отличается от единицы, в то время как по теории замедленного разряда для объяснения наблюдающегося на опыте хода перенапряжения с рН (10—15 mV на каждую

единицу) величина  $\alpha$  должна быть не более 0,8. Однако и по теории замедленной рекомбинации, в противоречии с опытными данными, рН также не должно сказываться на перенапряжение водорода.

Можно, повидимому, утверждать, что вообще при наклонах полулогарифмических прямых, близких к 0,06, исследование влияния концентрации водородных ионов на катодный потенциал не дает возможности выбора между замедленным разрядом и замедленной рекомбинацией. Все же полученные результаты говорят скорее о заторможенности рекомбинации, а не разряда.

Действительно, само значение коэффициента  $\alpha = 1$  плохо согласуется с теорией замедленного разряда. Для истолкования значения  $\alpha = 1$  приходится принимать, что потенциальная кривая адсорбированного атома водорода пересекает потенциальную кривую иона водорода в ее нижней, расположенной у минимума и почти горизонтальной части, что физически мало вероятно.

С другой стороны, учет дипольного характера связи Me — H, при известных допущениях, приводит к некоторой зависимости перенапряжения от рН и в рамках теории замедленной рекомбинации. По данным А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина [6], величина  $\frac{\mu}{d} N^*$  составляет 0,16,

и изменение рН на единицу должно изменять перенапряжение на  $0,16 \cdot 0,059 = 0,01$  В (10 мВ), что лежит довольно близко к опытной величине. Это приводит к заключению, что при электровосстановлении нитробензола, где наблюдается такая же зависимость перенапряжения от рН, гидрирование совершается за счет адсорбированных атомов водорода.

Косвенным доказательством такого предположения о механизме гидрирования могут служить наши наблюдения над изменением потенциала катода в зависимости от силы тока и концентрации нитробензола.

При выполнении настоящей работы, как уже отмечалось ранее, удалось найти не только величину деполяризации, но и оценить величину «поляризации» при процессе электровосстановления, замерив «равновесный» потенциал водородного электрода в присутствии различных количеств нитробензола. Этот потенциал не является собственно равновесным, а должен рассматриваться, вследствие известной способности нитробензола восстанавливаться в присутствии платины, скорее, как стационарный потенциал, отсюда и применение термина «поляризация» для обозначения разности потенциала под током и стационарного потенциала в отсутствии тока также несколько условно.

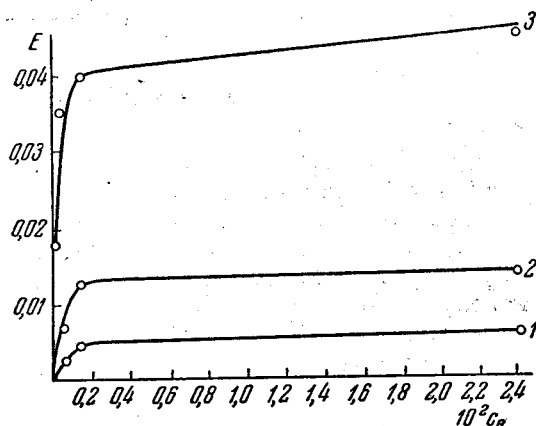
На рис. 8 представлена зависимость определенной таким образом поляризации от концентрации нитробензола при трех различных токах. Поляризация растет с увеличением концентрации нитробензола вначале довольно быстро, а затем, медленнее, стремясь к некоторому предельному значению. Рост поляризации тем заметнее, чем выше сила тока; так, при  $i = 1 \cdot 10^{-5}$  А поляризация в присутствии 0,02 мл нитробензола превосходит поляризацию в чистом спиртово-серноуксусном растворе на 4—5 мВ, а при токе  $1 \cdot 10^{-4}$  А — уже на 25—28 мВ. Так как потенциалы электрода во всех случаях более отрицательны, чем потенциал нулевого заряда платины, это не может быть истолковано как результат отравляющего действия адсорбции нитробензола, увеличивающейся при возрастании тока (потенциала).

Увеличение поляризации с ростом концентрации нитробензола и силы тока может быть понято, если учесть, что скорость реакции восстановления конечна. При отсутствии внешнего тока, когда запас водорода не пополняется током, нитробензол имеет возможность заметно сместить потенциал электрода в положительную сторону, связывая адсорбированный на элект-

\*  $\mu$  — дипольный момент связи Me — H,  $d$  — толщина двойного слоя и  $N$  — число Авогадро.

трое водород за счет реакции гидрирования, катализируемой платиной. Это смещение равновесного потенциала должно быть тем больше, чем выше концентрация нитробензола. При поляризации же электрода током нитробензол не успевает связывать весь выделяющийся водород, известная доля которого — тем большая, чем выше сила тока — остается на электроде и сдвигает потенциал в отрицательную сторону. Таким образом введение нитробензола должно оказывать большее деполаризующее действие на равновесный потенциал, чем на потенциал электрода под током, т. е.

Рис. 8. Зависимость поляризации от концентрации нитробензола при различных токах: 1 —  $i = 1 \cdot 10^{-5}$  А; 2 —  $i = 3 \cdot 10^{-5}$  А и 3 —  $i = 1 \cdot 10^{-4}$  А



поляризация возрастает с увеличением концентрации нитробензола. Изложенное может, очевидно, служить лишним доказательством в пользу предположения об участии адсорбированных электродом атомов водорода в процессе электрогидрирования на платине.

### Выводы

1. Исследована зависимость перенапряжения от pH раствора при выделении водорода и электрогидрировании нитробензола на ртутном и платиновом катодах в области малых токов ( $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  А).

2. На основании полученных результатов сделано заключение о том, что на ртутном катоде процесс восстановления совершается за счет ионов водорода, находящихся в двойном слое, а на платиновом катоде имеет место гидрирование атомами водорода, адсорбированными на электроде.

Академия наук Армянской ССР  
Химический институт  
Ереван

Поступила  
3.XI.1949

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Брокман, Электрохимия органич. соединений, 1937; A. Winkel, G. Proske, Ber., 113, 785, 1938.
2. Tachi, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 14, 1371, 1933.
3. З. А. Иофа, Acta Phys. Chim. URSS, 10, 903, 1935.
4. С. Д. Левина и В. А. Заринский, Журн. физ. химии, 9, 941, 1937.
5. Л. И. Антропов, Журн. физ. хим. 24, 1428, 1950.
6. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, серия хим., 773, 1937.