

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ КАТОДНОГО ВОДОРОДА

В. В. Монбланова и Н. И. Кобозев

Вопрос о том, в каком состоянии водород покидает поляризуемый катод — молекулярном, атомарном или возбужденном, имеет большое значение, так как от его решения зависит представление о характере электродной кинетики и механизме перенапряжения. В нашей литературе нашли отражение две противоположные точки зрения на этот вопрос.

А. Н. Фрумкин [1] с сотрудниками считают, что все электродные процессы ведут к переходу в раствор только обычного молекулярного водорода, и вся энергия перенапряжения выделяется на самом электроде.

Н. И. Кобозев с сотрудниками [2] приводит доказательства того, что водород, покидающий поляризуемый катод, частично атомизирован (металлы с высоким перенапряжением), частично колебательно возбужден (металлы с малым перенапряжением), т. е. что энергия перенапряжения частично аккумулируется выделяющимся водородом.

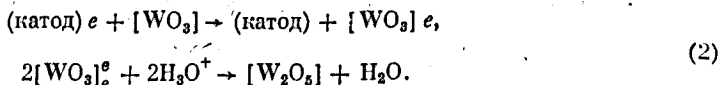
Некоторые авторы, например Л. И. Антропов, допускают только вторую возможность. Вопрос о форме катодного водорода является одним из основных в электрохимической дискуссии, ведущейся на страницах журнала физической химии. Настоящая статья дает новый опытный материал для этого обсуждения.

Н. И. Кобозевым, Н. И. Некрасовым [3] и В. В. Монблановой [1] был разработан метод обнаружения атомарного и возбужденного водорода в прикатодном пространстве путем восстановления желтой WO_3 в синюю пятиокись W_2O_5 :



Эта реакция показывает отчетливый параллелизм с перенапряжением, усиливаясь от платины к ртути.

В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [4] утверждают, что WO_3 восстанавливается не атомарным водородом, а за счет своей электронной проводимости:



Однако О. М. Полторак [5] показал неправдоподобность такого механизма, установив, что WO_3 восстанавливается при соприкосновении с катодом не только при его поляризации, но и сразу после выключения тока, причем зарядов двойного слоя, безусловно, не может хватить на заметное электронное восстановление WO_3 .

Решить вопрос о природе катодного водорода удастся тем скорее, чем более разносторонне, будет изучена реакционная способность такого водорода.

Особенно интересно исследовать реакцию катодного водорода с веществами, не обладающими электронной проводимостью и неспособными восстанавливаться молекулярным водородом. Это исключает почти все окислы и заставляет обратиться к реакциям иного типа. Нами была исследована реакция восстановления оксалата кальция в растворе хлористого кальция [6]. Однако эти опыты оказались плохо воспроизводимыми, а метод определения продукта восстановления (цветная реакция с индолом) недостаточно надежным.

В настоящей работе исследовано электрохимическое восстановление суспензии серы, которая является интересным объектом, так как совершенно не восстанавливается в обычных условиях молекулярным водородом и не обладает электронной проводимостью.

В то же время сера непосредственно соединяется с атомарным водородом, образуя сероводород [7].

Восстановлению серы катодным водородом и водородом в момент выделения посвящен ряд работ [8—10]. Однако все эти наблюдения носят отрывочный характер и некоторые авторы допускают возможность трактовать образование сероводорода как побочный процесс [11]. Поэтому нами были поставлены опыты по электровосстановлению серы в условиях, исключающих другие реакции кроме взаимодействия серы с катодным водородом.

Опыты производились следующим образом: сера дважды перекристаллизовывалась из бензола; навеска полученного таким образом порошка серы (обычно 12 г) растиралась с 5 мл 1 *N* раствора H_2SO_4 в тонкую суспензию. Суспензия должна быть достаточно густой, «кашеобразной», иначе сера флотируется водородом. Полученная суспензия вносилась в катодное пространство, отделенное от анодного стеклянным фильтром.

Катодное пространство закрывалось резиновой пробкой, в которую были вставлены термометр, испытуемый катод и газоотводная трубочка. В качестве катодов были взяты металлы, резко отличающиеся по электрогидрирующему действию: ртуть, амальгамированный свинец, платинированная платина и гладкая платина. Анодом служила платина в 1 *N* растворе H_2SO_4 .

Рабочая плотность тока была 0,048 А/см².

Образующийся при восстановлении серы сероводород выходил из ячейки вместе с водородом через газоотводную трубку, погруженную в пробирку, содержащую поглотитель сероводорода — аммиачный раствор сульфата цинка *. Проходя через этот раствор, сероводород образовывал осадок сульфида цинка.

Через определенный промежуток времени поглотитель отключался от ячейки и заменялся другим. Для количественного определения сероводорода содержимое пробирки выливалось в подкисленный 0,1 *N* раствор иода, и избыток иода оттитровывался гипосульфитом. По титру гипосульфита рассчитывалось количество образовавшегося на данном катоде сероводорода, которое и служило мерой количества активного водорода, выделяющегося на испытуемом катоде. Многократно повторенными опытами было доказано, что обычный водород совершенно не реагирует с серой.

Анализ выделяющегося из ячейки газа проводился во все время опыта. За меру активного водорода мы принимали выход сероводорода по току, выраженный в процентах.

Как всегда бывает при электровосстановлении суспензии, восстановление серы сильно зависело от свойств ее суспензии, не поддающихся точному контролю.

Поэтому, казалось бы, при одном и том же способе обработки серы и на одном и том же электроде можно было наблюдать весьма различные выходы по току. На платиновом катоде, например, выход по току на отдельных образцах колебался от 0,7 до 28%. Это не позволяло сравнивать гидрирующее действие водорода на различных катодах по данным отдельных опытов. Для получения сравнимых результатов в катодное пространство ячейки помещались сразу два испытуемых катода, которые поляризовались попеременно в одной и той же суспензии.

Большое затруднение представило проведение опытов с ртутным катодом, так как при помещении ртути на дно катодного пространства более крупные частицы серы садились на поверхность ртути и покрывали ее непроводящим слоем. Поэтому длительные опыты проводились с амальгамированным свинцом.

Были измерены и сравнены выходы по току для следующих пар металлов в одной и той же суспензии:

- 1) Ртуть — платина платинированная.
- 2) Свинец амальгамированный — платина платинированная.
- 3) Свинец амальгамированный — платина гладкая.

* Аммиачный раствор $ZnSO_4$ готовился по рецепту, предложенному в работе [10].

- 4) Платина гладкая — платина платинированная.
 5) Платина гладкая — платина амальгамированная.
 6) Платина амальгамированная — платина платинированная.
 Результаты опытов представлены в табл. 1—6.

Таблица 1

 $Hg < Pt_{\text{плат}}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		Hg	$Pt_{\text{плат}}$
11	19	0,6	25,60
	19	0,67	9,76
2	25	2,0	7,20

Таблица 2

 $Pb_{\text{ам}} < Pt_{\text{плат}}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pb_{\text{ам}}$	$Pt_{\text{плат}}$
21	18	4,1	17,0
22	24	5,1	8,8
23	25	1,7	6,4
24	25	4,05	15,8
25	25	1,7	12,8

Таблица 3

 $Pb_{\text{ам}} < Pt_{\text{глад}}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pb_{\text{ам}}$	$Pt_{\text{глад}}$
14	21	1,2	3,04
17	25	0,58	2,97

Таблица 4

 $Pt_{\text{глад}} > Pt_{\text{плат}}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pt_{\text{глад}}$	$Pt_{\text{плат}}$
26	19	0,74	0,29
10	19	24,9	22,7
17	25	2,36	0,26
18	22	1,05	0,59

Таблица 5

 $Pt_{\text{глад}} > Pt_{\text{ам}}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pt_{\text{глад}}$	$Pt_{\text{ам}}$
29	20	3,36	1,18
30	26	10,7	5,0

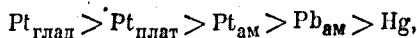
Таблица 6

 $Pt_{\text{ам}} < Pt_{\text{плат}}$

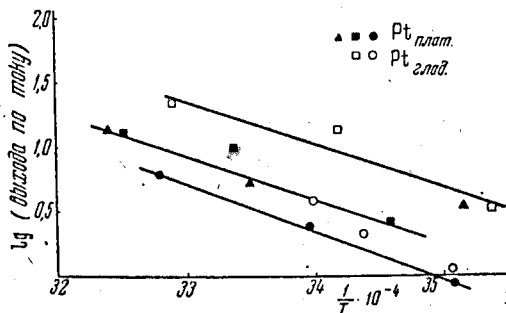
Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pt_{\text{ам}}$	$Pt_{\text{плат}}$
28	20	1,48	5,4
29	20	4,01	12,4

Эти опыты с полной достоверностью устанавливают, что сера, не гидрируемая молекулярным водородом и не обладающая электронной проводимостью, на всех катодах заметно восстанавливается до сероводорода, причем для некоторых суспензий выход по току достигает 25%.

Сравнение активности разных электродов приводит к определенному и интересному результату, что на ртути, на амальгамированном свинце и на амальгамированной платине гидрирование серы протекает с меньшим выходом, чем на платинированной и гладкой платине. На гладкой же платине гидрирование протекает с большим выходом, чем на платинированной. Таким образом ряд металлов при электрогидрировании серы имеет следующую последовательность:



т. е. не совпадает с рядом перенапряжения и, скорее, даже обратен ему. Необходимо, однако, учитывать, что выделяющийся сероводород, отравляя катоды, повышает перенапряжение на металлах типа платины и, наоборот, снижает его для противоположного конца ряда. Изучение влияния температуры показало, что этот фактор значительно повышает скорость электрогидрирования на гладкой и платинированной платине. Результаты этих опытов, проведенных со всеми предосторожностями в отношении идентичности свойств суспензий, приведены на рисунке в системе координат: логарифм выхода, T^{-1} .

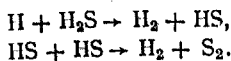


Песмотря на значительный разброс точек, ясно виден закономерный рост электровосстановления с повышением температуры, отвечающий энергии активации, лежащей между 12 и 17 ккал. Эти величины весьма обычны для низкотемпературных химических реакций, но велики для электродных процессов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Твердо установленный в настоящей работе факт гидрирования серы катодным водородом, продуцируемым металлами, как с малой, так и с большой энергией связи— $\text{Me} \dots \text{H}$, является еще одним экспериментальным доказательством того, что поляризуемый катод эмиттирует не только молекулярный водород, но и активные его формы. Тот факт, что электрогидрирование серы идет лучше на металлах с низким перенапряжением, в свете развиваемой нами концепции о преобладании атомарного водорода вблизи катодов типа ртути и колебательно-возбужденного вблизи катодов типа платины, говорит о том, что гидрирование серы идет главным образом за счет именно колебательно-возбужденных форм молекулярного водорода.

Возникает вопрос о роли атомарного водорода в электрогидрировании серы, тем более что реакция $[\text{S}] + 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ твердо доказана [7]. Однако доказано также [12, 13], что наряду с этим процессом идет реакция разложения сероводорода H-атомами с образованием элементарной серы и молекулярного водорода



Очень вероятно, что слабая активность катодов типа ртути при электрогидрировании серы объясняется именно этим процессом, в результате чего основным гидрирующим агентом оказываются колебательно-возбужденные молекулы H_2^* .

Но, независимо от истолкования приведенных опытов, они еще раз с несомненностью показывают, что водород, выделяемый на любых катодах, при обычных плотностях тока безусловно не идентичен обычному молекулярному водороду.

Теория электродной кинетики, претендующая на правильное отображение фактов, должна считаться с этим явлением, а не просто бездоказательно его отрицать, как это делают А. Н. Фрумкин и его сотрудники.

* Пользуемся случаем указать, что замечания А. Н. Фрумкина с сотр. [4] о неизбежной быстрой гибели колебательно-возбужденных молекул H_2^* вследствие легкой передачи колебательной энергии сталкивающимся молекулам (например, воды) лишены основания, так как методом ультразвука показана как-раз весьма малая вероятность такого обмена (порядка 10^{-4}).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сера, не гидрируемая молекулярным водородом и не обладающая электронной проводимостью, гидрируется катодным водородом.

2. Гидрирующим действием обладает водород, выделяющийся на катодах, как с большим перенапряжением (малая энергия связи $\text{Me} - \text{H}$), так и с малым перенапряжением (большая энергия связи $\text{Me} - \text{H}$).

3. Исследовано электрогидрирование серы на следующих парах металлов: 1) ртуть — платина платинированная; 2) свинец амальгмированный — платина платинированная; 3) свинец амальгмированный — платина гладкая; 4) платина гладкая — платина платинированная; 5) платина гладкая — платина амальгмированная; 6) платина амальгмированная — платина гладкая.

4. Измерена энергия активации реакции электрогидрирования серы на гладком платиновом катоде и на катоде из платинированной платины.

5. Высказано предположение, что гидрирование серы идет главным образом за счет колебательно-возбужденного молекулярного водорода, атомарный же водород благодаря реакции $\text{H} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HS}$; $\text{HS} + \text{HS} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}_2$ принимает в реакции меньшее участие.

2-й московский медицинский институт
им. И. В. Сталина
Московский гос. ун-т
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кириллова, Журн. физ. химии, 20, 653, 1946; Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948; Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 12, 1952.
2. А. Н. Фрумкин, Вестн. МГУ, 9, 39, 1952; В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501, 1949; Н. Е. Яблокова, Диссертация МГУ, 1951; Г. И. Флорианович и А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, 997, 1951.
3. N. Kobosew u. Nekrasow, Zs. f. Electroch., 36, 529, 1930.
4. В. С. Багоцкий и З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
5. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 27, 1599, 1953.
6. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948.
7. K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., 113, 205, 1920.
8. G. Glöez, C. R., 47, 819, 1858.
9. E. Vequedel, C. R., 56, 237, 1863.
10. А. К. Дмитриев, Журн. общ. химии, 18, 1267, 1948.
11. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
12. K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., 119, 399, 1926.
13. K. G. Denbigh, Trans. Farad. Soc., 35, 1434, 1939.
14. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.