

УДК 543.253

**ТЕОРИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ВОЛН ВОДОРОДА  
В ПОЛЯРОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*C. Г. Майрановский*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	75
II. Объемные катализитические волны водорода с обратимой электрохимической стадией в буферных растворах	82
III. Обратимые объемные катализитические волны водорода в небуферных растворах	89
IV. Поверхностные катализитические волны водорода	91
V. Катализитические волны, вызываемые серусодержащими соединениями	96
VI. Зависимость катализитических волн водорода от строения органических катализаторов	99
VII. О некоторых других теориях катализитических волн водорода	103

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В полярографической практике часто сталкиваются с весьма интересным явлением — катализитическими волнами водорода. Эти волны обусловлены присутствием в растворе некоторых веществ — катализаторов, которые, в конечном счете, не изменяясь в результате электродного процесса, способствуют выделению на катоде молекулярного водорода. Катализитические волны водорода наблюдаются при менее отрицательных потенциалах, чем обычные волны водорода в том же растворе. Таким образом, катализаторы как бы снижают перенапряжение водорода, ускоряя (катализируя) выделение водорода, откуда и произошло название этих волн.

На основании изучения катализитических волн можно найти константы скорости быстрых протолитических реакций, исследовать адсорбционные явления при очень малых заполнениях поверхности электрода адсорбированными частицами, оценить скорость бимолекулярного взаимодействия свободных радикалов, количественно проследить влияние строения органических соединений — катализаторов на их реакционную способность.

Катализитические волны водорода весьма интересны и в практическом отношении. Их применение в аналитических целях позволяет на обычной полярографической аппаратуре достичь чувствительности до  $10^{-7} M$ , т. е. повысить чувствительность метода на 2—3 порядка по сравнению с классической полярографией. Особый интерес представляет использование катализитических волн водорода в биологии и медицине, где на их основе удалось разработать диагностические приемы, в частности, широко известную серологическую полярографическую пробу Брдички на рак.

Впервые необычную волну при полярографировании растворов сыворотки крови на фоне солей натрия, калия и магния обнаружили Герлес и Ванчура в 1930 г. Однако краткое описание их опытов по-

вилось в печати лишь в 1932 г.<sup>1</sup>. Гейровский и Бабичка в 1930 г. повторили их опыты, а также наблюдали появление подобных волн в присутствии протеинов на фоне аммиачных растворов. Они показали, что эти волны обусловлены не восстановлением протеинов, а каталитическим выделением водорода<sup>2</sup>.

Позднее Брдичка<sup>3</sup> обнаружил, что каталитический эффект протеинов и некоторых других серусодержащих соединений значительно возрастает, если в аммиачный буферный раствор ввести соли двух- или трехвалентного кобальта.

Приблизительно в то же время Пех<sup>4</sup> нашел, что каталитические волны водорода могут вызываться органическими соединениями и не содержащими серу, например алкалоидами. В дальнейшем каталитические волны водорода, вызываемые протеинами в аммиачных буферных растворах, содержащих соли кобальта, и волны в растворах алкалоидов и других азотсодержащих производных были предметом многочисленных исследований (см., например, обзор литературы в<sup>5-11</sup>. Большой экспериментальный материал имеется в работах Киркпатрика<sup>11</sup>, Стромберга с сотрудниками<sup>12, 13</sup>, Кноблоха<sup>14, 15</sup>, Куты и Драбека<sup>16</sup>, Штакельберга и сотрудников<sup>17-19</sup>, Нюрнберга<sup>20</sup>, Лампрехта и сотрудников<sup>21</sup> и других исследователей).

### **1. Некоторые особенности каталитических волн водорода**

Каталитические волны резко отличаются по свойствам от обычных полярографических волн, ограниченных диффузией. Предельные каталитические токи не подчиняются уравнению Ильковича, обычно имеют либо очень высокий, либо очень низкий температурный коэффициент, как правило не зависят от высоты столба ртути над капельным электродом, а иногда даже — в противоположность диффузионным токам — увеличиваются при уменьшении высоты ртутного столба. Каталитические волны водорода всегда отличаются по форме от диффузионно-ограниченных волн; предельные токи и потенциалы полуволн каталитических волн сложным образом зависят от концентрации катализатора и состава раствора.

### **2. Зависимость предельного каталитического тока от концентрации катализатора и состава раствора**

В многочисленных работах, посвященных изучению влияния концентрации катализатора ( $c_{\text{кат}}$ ) и состава раствора на высоту каталитических волн водорода, было установлено, что с ростом  $c_{\text{кат}}$  предельный каталитический ток растет сначала пропорционально  $c_{\text{кат}}$ , затем увеличение высоты волны замедляется и, наконец, при очень высоких  $c_{\text{кат}}$  предельный каталитический ток перестает зависеть от  $c_{\text{кат}}$ , достигая таким образом некоторого предела. Впервые это явление наблюдал Брдичка<sup>22</sup> в случае каталитических волн водорода, вызываемых яичным белком в небуферных растворах KCl, а также волн, вызываемых альбумином в буферных растворах различного состава и pH. Брдичка установил, что высота каталитической волны и предел, которого она может достигнуть при повышении концентрации катализатора, возрастает при увеличении буферной емкости раствора и снижении pH.

На примере каталитических волн в растворах протеинов, содержащих соли кобальта, Брдичка показал<sup>22</sup>, что с ростом концентрации

ионов кобальта увеличение тока происходит согласно эмпирическому выражению:

$$i_{\text{пр}} = K [\text{Co}^{2+}]^{0.74}$$

Весьма важным является развитое в работах Брдички представление о регенерации катализатора после его участия в электродном процессе, которое затем легло в основу других теорий каталитических волн водорода. По мнению Брдички, регенерация заключается в присоединении ионов водорода к продукту электрохимического разряда катализатора под действием кислот — доноров протонов.

Рост каталитической волны при увеличении концентрации протеинов и соли кобальта наблюдал также Стромберг<sup>12</sup>, который впервые рассмотрел это явление с точки зрения влияния на него кинетики приэлектродных реакций и на этой основе вывел соотношение для предельного тока каталитической волны. Клумпар<sup>23</sup> предложил эмпирическую формулу, связывающую предельный каталитический ток с концентрациями хинина и соли кобальта в растворе.

Впервые влияние различных факторов на каталитические волны водорода, вызываемые азотсодержащими соединениями, в частности производными пиридина, в буферных растворах, не содержащих солей кобальта, подробно исследовал Кноблох<sup>14</sup>. Он показал, что предельный ток каталитической волны водорода растет при уменьшении pH раствора и повышении его буферной емкости. При увеличении концентрации катализатора ток растет по кривой, сходной по форме с изотермой адсорбции Лэнгмюра. Это побудило Кноблоха предположить, что ток определяется количеством катализатора, находящегося в адсорбированном состоянии, и предел повышения тока с ростом концентрации катализатора связан с полным заполнением поверхности электрода частицами катализатора. Влияние pH и буферной емкости Кноблох объяснил протолитической регенерацией каталитически активной катионной формы катализатора, которая, по мнению Кноблоха, и вызывает уменьшение перенапряжения водорода по схеме Гейровского, то есть за счет увеличения скорости образования молекулярных ионов  $\text{H}_2^+$  из H и протонов катионной формы катализатора. Таким образом, Кноблох впервые приписал электрохимическую активность лишь кислотной — катионной форме азотсодержащих катализаторов.

Влияние концентрации катализатора и донора протонов на каталитические волны водорода было подробно изучено на примере первой волны хинина в растворах, содержащих практически лишь один вид донора протона — соляную кислоту — на фоне 1 N LiCl<sup>24, 25</sup>. На рис. 1 представлены некоторые результаты указанных опытов. Как и в случае других каталитических волн водорода, каталитический ток в растворах хинина растет с его концентрацией по кривой, напоминающей изотерму адсорбции Лэнгмюра. Предел, к которому стремится высокий

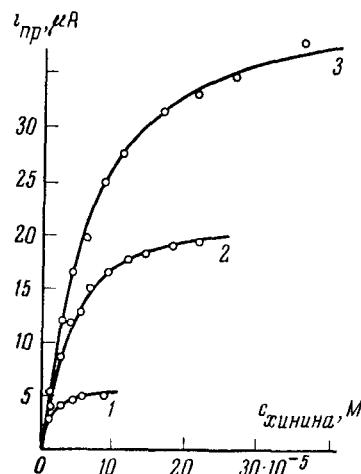


Рис. 1. Зависимость предельного каталитического тока от концентрации хинина при концентрациях соляной кислоты: 1 — 1,06; 2 — 3,65; 3 — 6,8 мМ

ты волн, а самое главное, концентрации хинина, при которых  $i_{\text{пр}}$  приближаются к пределу, оказываются<sup>25</sup> зависимыми от концентрации соляной кислоты в растворе: чем меньше концентрация HCl, тем ниже предел, к которому стремится высота катализитической волны, и тем меньшая концентрация хинина требуется для приближения к предельному значению (рис. 1).

Следовательно, этот предел не связан с полным заполнением поверхности адсорбированным катализатором. Сопоставление предельной высоты катализитической волны со значением диффузионного тока

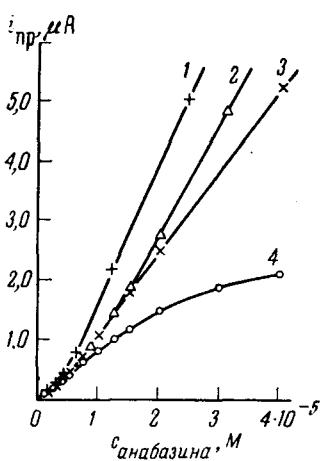


Рис. 2. Зависимость предельного каталитического тока водорода от концентрации анабазина в ацетатных буферных растворах с ионной силой  $\mu=0,5$ . 1 — pH 4,46;  $\Sigma c_{\text{ац}} = 0,2 \text{ M}$ ; 2 — pH = 5,0;  $\Sigma c_{\text{ац}} = 0,1 \text{ M}$ ; 3 — pH = 5,0;  $\Sigma c_{\text{ац}} = 0,2 \text{ M}$ ; 4 — pH = 6,0;  $\Sigma c_{\text{ац}} = 0,1 \text{ M}$

известных идей Брдички и Визнера о кинетическом ограничении токов, теоретических положений А. Н. Фрумкина, касающихся влияния строения двойного слоя на электродные процессы и характера адсорбции органических веществ на электроде, а также данных по кинетике адсорбции Делахея и Файка, были выведены уравнения, правильно передающие наблюдаемые закономерности.

### 3. Механизм возникновения каталитических волн водорода в растворах органических оснований

Непременным условием появления каталитической активности у органического вещества является возможность его существования в двух формах — кислотной  $\text{BH}^+$  и основной В (в бренстедовском смысле), находящихся между собой в протолитическом равновесии:



разряда ионов водорода показывает, что этот предел связан с полным исчерпыванием доноров протонов (в данном случае ионов водорода) у электродной поверхности. Поэтому величина его отвечает предельной скорости диффузионной подачи ионов водорода из массы раствора к поверхности электрода<sup>24, 25</sup>.

При избытке донора протонов и очень низких концентрациях катализатора наблюдается необычная зависимость высоты катализитической волны от концентрации катализатора в растворе: высота волны растет быстрее, чем увеличивается концентрация катализатора (см., например, рис. 2, взятый из<sup>26</sup>). Эта зависимость, по-видимому, встречается довольно часто. Так, например, судя по полярограммам, приведенным в работах Киркпатрика<sup>11</sup>, высоты каталитических волн водорода, вызываемых атропином и пилокарпином в буферных растворах растут быстрее, чем концентрация этих алкалоидов.

На основании совокупности экспериментальных данных с использованием представлений Брдички, Кноблоха и Стромберга автор этого обзора предложил<sup>24, 27</sup> схему каталитического выделения водорода, которая объясняет все наблюдаемые на опыте явления. На основе этой схемы с привлечением широко-

Здесь  $DH^+$  означает находящиеся в растворе кислоты — доноры протонов,  $D$  — сопряженные с ними основания.

Способность некоторых органических соединений вызывать каталитическое выделение водорода связана, по-видимому, с наличием у них неподеленной пары электронов (у атома азота, серы, кислорода, фосфора, мышьяка и т. п.), к которой может присоединяться протон, в результате чего образуются ониевые соединения, способные вступать в электрохимическую реакцию на катоде. Электрохимическая активность ониевых соединений обусловлена не наличием на них положительного заряда, облегчающего подход частицы к катоду и ее разряд<sup>28</sup>, а самой химической природой ониевого иона. Если бы перенос электрона на протонированную ониевую форму был обусловлен только ее положительным зарядом, то следовало ожидать разряда и незаряженной непротонированной формы катализаторов, правда, при более отрицательном (на 200—300 mV) потенциале, как это имеет, например, место в случае разряда заряженных и незаряженных производных анилина, фенола<sup>29—31</sup>, а также слабых кислот и их анионов (см., например,<sup>32—40</sup>). Однако разряда непротонированной формы катализатора наблюдать не удается, что и позволяет сделать приведенный выше вывод.

Каталитическая активность веществ не связана и с подвижностью ионов водорода: тщательные исследования<sup>18</sup> показали, что органические соединения, имеющие весьма подвижный водород, каталитической активностью не обладают.

В результате переноса электрона на протонированную форму катализатора



образуется неустойчивая незаряженная частица, имеющая характер свободного радикала.

В случае разряда тетразамещенных аммониевых<sup>41—43</sup> и фосфониевых солей<sup>44</sup> или тризамещенных сульфониевых катионов<sup>45</sup> образовавшиеся неустойчивые продукты либо димеризуются, как например, при разряде N-алкилпиридиниевых солей<sup>46—49</sup>, либо распадаются по связи углерод — гетероатом, давая соответствующие трет. амины, фосфины или сульфиды и углеводородные радикалы, которые, в свою очередь, могут восстанавливаться на катоде, реагировать с растворителем, димеризоваться или диспропорционировать.

При разряде протонированного ониевого катиона, как это имеет место в случае каталитического выделения водорода, образовавшимися частицами  $BH$  (см. схему процесса II) энергетически выгоднее, по-видимому, не отшеплять углеводородный радикал или атом водорода, а вступать в бимолекулярное взаимодействие



с регенерацией катализатора в его основной форме и выделением молекулы водорода. Скорость этой реакции, вследствие ее бимолекулярного характера, значительно понижается при уменьшении концентрации катализатора, и в некоторых случаях может даже ограничивать скорость всего процесса в целом. В частности, такое положение возможно в условиях опытов, результаты которых приведены на рис. 3. Именно реакцией второго порядка по катализатору, ограничивающей в этих условиях

высоту волны, объясняется наблюдаемое иногда<sup>11, 24, 26</sup> более быстрое, по сравнению с нарастанием концентрации катализатора, увеличение предельного каталитического тока.

В некоторых случаях, в частности при разряде иона анабазиния<sup>50</sup>, при бимолекулярном взаимодействии радикалов по (III) образуются промежуточные продукты — сравнительно устойчивые димеры НВ — ВН, которые относительно медленно распадаются на две частицы В и выделяют молекулу водорода.

При повышении температуры устойчивость димеров дигидроанабазина НВ — ВН значительно уменьшается, так что их образование (точнее кинетика их распада) перестает сказываться на общей скорости процесса (III)<sup>50</sup>.

Образовавшаяся по (III) основная форма катализатора В вновь протонируется по (I), разряжается (II), опять регенерируется и т. д., и в результате каждого цикла реакций (I—III) происходит катализируемое электрохимическое превращение двух протонов из  $DH^+$  в молекулярный водород. Каждая частица катализатора может, таким образом, «переработать» значительное количество частиц доноров протонов.

Сила каталитического тока выделения водорода зависит от скорости процессов (I—III). В условиях предельного тока, когда скорость электрохимической стадии (II) становится достаточно высокой и на электроде разряжаются все находящиеся у его поверхности частицы  $BH^+$ , высота каталитической волны определяется скоростью образования  $BH^+$  в приэлектродном слое. В большинстве случаев этот процесс определяется, главным образом, протонизацией основной формы

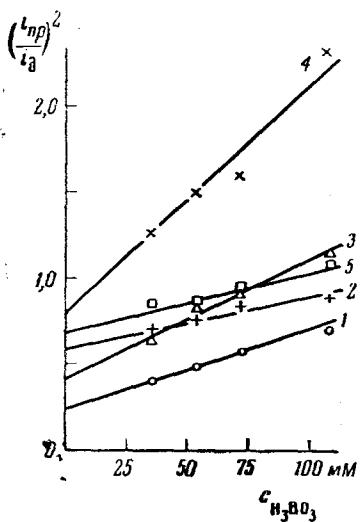
Рис. 3. Зависимость  $(i_{\text{пр}}/i_d)^2$  от концентрации недиссоциированной  $H_3BO_3$  в боратном буфере с  $pH = 8,40$  (ионная сила  $0,5 \text{ M}$ ) для каталитических волн водорода, вызываемых  $\sim 0,5 \text{ mM}$  растворами: 1 — пиридана, 2 —  $\alpha$ -пиколина, 3 —  $\beta$ -пиколина, 4 —  $\gamma$ -пиколина, 5 —  $\alpha, \alpha'$ -лутидина

катализатора, константа скорости которой, обозначенная на схеме (I) через  $\rho$  представляет собой сумму частных констант скорости взаимодействия катализатора со всеми донорами протонов в растворе:

$$\rho = k_1 [DH^+]_1 + k_2 [DH^+]_2 + \dots + k_n [DH^+]_n, \quad (1)$$

Важной характеристикой каталитической системы является константа равновесия между основной и кислотной формами катализатора  $\sigma$ . Как и в случае других протолитических реакций, величина  $\sigma$  определяется лишь константой кислотной диссоциации протонированной формы катализатора и  $pH$  раствора и, в отличие от значения  $\rho$ , не зависит ни от природы, ни от концентрации буферных компонентов раствора:

$$\sigma = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{K_A}{[H^+]} \quad (2)$$



Рассмотрим теперь, к какой зависимости для предельного каталитического тока от состава раствора приводит предложенная схема возникновения каталитической волны.

Разберем сначала случай, когда процесс ограничен лишь скоростью протонизации (I), т. е. когда скорость регенерации катализатора по (III) достаточно высока. Представим себе для простоты, что в растворе имеется лишь один донор протонов

$$p = k_{H^+} [H^+]$$

Далее, будем считать, как это обычно и имеет место на практике, что протолитическое равновесие в растворе сдвинуто в сторону основной формы катализатора, т. е.  $\sigma > 1$ , и что через очень короткий промежуток времени после зарождения капли вследствие быстрой и полной регенерации катализатора устанавливается стационарное состояние, при котором уже на сравнительно небольшом расстоянии от электрода достигнуты равновесные концентрации  $BH^+$  и  $B^{51}$ . Тогда величина предельного каталитического тока может быть выражена уравнением:

$$i_{\text{пп}} = k_{H^+} [H^+]_s [B]_s s Fa \quad (3)$$

где  $s$  — означает среднюю поверхность капельного электрода;  $F$  — число Фарадея;  $a$  — коэффициент пропорциональности, равный при неадсорбирующемся катализаторе толщине реакционного слоя  $\mu$ , а для так называемых поверхностных волн, о которых речь будет идти дальше, является фактором перехода от объемных концентраций к поверхностным с учетом адсорбции катализатора. Индекс  $s$  означает, что концентрации веществ берутся у электродной поверхности.

В каталитическом цикле при переносе одного электрона расходуется один ион водорода. Поэтому для их концентрации у поверхности электрода на основании уравнения Ильковича можно написать

$$[H^+]_s = [H^+]_0 - i_{\text{пп}} / \kappa_{H^+} \quad (4)$$

где  $[H^+]_0$  — концентрация ионов водорода в массе раствора,  $\kappa_{H^+}$  — константа уравнения Ильковича для ионов водорода ( $\kappa_{H^+} = i_d / [H^+]_0$ ).

Величина  $[B]_s$  пропорциональна концентрации катализатора в растворе  $c_{\text{кат}}$  (а в случае неадсорбирующегося катализатора при  $\sigma \gg 1$   $[B]_s = c_{\text{кат}}$ ) Заменяя  $[B]_s$  на  $c_{\text{кат}}$  и подставляя значение  $[H^+]_s$  из (4) в (3), находим:

$$i_{\text{пп}} = \frac{k_{H^+} s F a c_{\text{кат}}}{1 + k_{H^+} s F a c_{\text{кат}}} \kappa_{H^+} [H^+]_0 \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что в соответствии с экспериментом график зависимости предельного каталитического тока от концентрации катализатора по форме напоминает изотерму адсорбции Лэнгмюра, причем, как легко убедиться, с ростом  $c_{\text{кат}}$  высота каталитической волны стремится к пределу, равному  $\kappa_{H^+} [H^+]_0$ , т. е. диффузионному току ионов водорода в данном растворе.

Влияние кинетики реакции (III) на высоту каталитической волны становится заметным при очень низких концентрациях катализатора. В предельном случае, когда процесс в целом определяется скоростью бимолекулярного взаимодействия, для высоты каталитической волны, считая, что реакция (III) протекает только в объемном реакционном слое  $\mu_d$ , на основании метода Брдички — Визнера<sup>52,53</sup> можно написать:

$$i_{\text{пп}} = s F k_d \mu_d [BH]_s^2 \quad (6)$$

где  $k_d$  — константа скорости бимолекулярной реакции (III). Толщина реакционного слоя  $\mu_d$  в случае бимолекулярной реакции равна <sup>54</sup>:

$$\mu_d = \sqrt{D/k_d} [BH]_s \quad (7)$$

так что

$$i_{\text{пр}} = s F k_d^{1/2} D^{1/2} [BH]_s^{3/2} \quad (8)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии катализатора.

В условиях, когда предельный каталитический ток ограничен скоростью бимолекулярного взаимодействия (III), величина  $[BH]_s$  пропорциональна  $c_{\text{кат}}$  и, следовательно, согласно (8),  $i_{\text{пр}}$  должен изменяться пропорционально концентрации катализатора в степени  $3/2$ , что и наблюдается на опыте при очень низких  $c_{\text{кат}}$  (см. рис. 2). С ростом  $c_{\text{кат}}$  скорость процесса (III) быстро увеличивается и перестает быть единственной лимитирующей стадией; предельный каталитический ток в этом случае уже не подчиняется уравнению (8).

Получить общую зависимость предельного каталитического тока от концентрации катализатора при очень большом диапазоне ее изменения на основании метода Брдички — Визнера нельзя. Однако, при его помощи были решены <sup>55</sup> задачи для ряда частных случаев каталитических волн водорода. В общем виде задача для объемных химических реакций (I) и (III) и обратимой электрохимической стадии (II) была решена Коутецким <sup>51</sup> на основе разработанного им, так называемого, точного метода.

Приведенные выше выводы и некоторые данные эксперимента имели целью лишь проиллюстрировать предложенную схему возникновения каталитической волны и касались только простых частных случаев. Обычно же каталитическое выделение водорода представляет собой более сложный процесс с участием адсорбированных частиц катализатора. На него существенным образом влияет строение двойного электрического слоя у поверхности электрода, а, следовательно, и состав раствора. Тем не менее все до сих пор полученные опытные данные, касающиеся каталитического выделения водорода и влияния на него различных факторов, находят свое полное объяснение на основании предложенной схемы возникновения каталитической волны (см. например <sup>56</sup>).

## II. ОБЪЕМНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА С ОБРАТИМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАДИЕЙ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

### 1. Об обратимых каталитических волнах водорода

Каталитические волны водорода с обратимой электрохимической стадией (II) впервые удалось наблюдать в растворах пиридина <sup>27, 57</sup>.

Предположение об обратимости электрохимической стадии при разряде пиридиниевых ионов было сделано <sup>27</sup> по аналогии с разрядом N-алкилпиридиниевых катионов, обратимый характер которого был показан в ряде работ <sup>48, 49, 58</sup>. В дальнейшем предположение об обратимости разряда пиридиниевых ионов при каталитическом выделении водорода было подтверждено наблюдением реакционной псевдоемкости при измерении импеданса ртутного электрода <sup>59</sup> в растворах пиридина.

Обратимый перенос электронов имеет место, по-видимому, и в случае электрохимических процессов с участием некоторых других веществ с ониевой структурой, например четвертичных аммониевых солей <sup>60</sup>.

## 2. Объемный характер каталитических волн в растворах пиридина

Каталитические волны могут быть ограничены скоростью предшествующей химической реакции (I), протекающей как в объеме раствора у электродной поверхности, так и на поверхности электрода с участием адсорбированных веществ. В соответствии с этим волны подразделяются<sup>31, 61, 62</sup> на объемные, поверхностные и смешанные; в последнем случае реакция протекает со сравнимыми скоростями и на поверхности электрода, и в объемном реакционном слое. Поверхностная составляющая кинетического тока сравнима по величине с объемной во многих случаях уже при такой адсорбции электрохимически неактивной формы катализатора — В, которая отвечает лишь десятым долям процента заполнения поверхности электрода адсорбированным веществом. Вследствие заметной поверхностной активности многих веществ, вызывающих каталитическое выделение водорода, большинство каталитических волн носит ярко выраженный поверхностный характер.

Одним из, по-видимому, весьма немногих исключений являются волны в растворах пиридина. Как показывает изучение  $i, t$ -кривых, чисто объемную каталитическую волну, вызываемую пиридином, можно получить<sup>63, 64</sup> только в присутствии достаточно высоких концентраций индифферентного электролита (для солей калия — выше 0,2 M<sup>63</sup>), когда заметно понижается адсорбируемость пиридина, и то лишь при работе на электродах с очень коротким периодом капания, например, с лопаточкой для принудительного отрыва капель.

## 3. Уравнения для обратимых объемных каталитических волн водорода в буферных растворах

Рассмотрим на основе концепции реакционного слоя наиболее часто встречающийся случай каталитических волн: предельный ток ограничен лишь скоростью предшествующей протонизации (I), а кинетика последующей бимолекулярной реакции (III) на него не влияет. Для объемной предшествующей реакции (I) толщина реакционного слоя равна

$$\mu = \sqrt{D/\rho\sigma}, \quad (9)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

Высота каталитической волны определяется количеством частиц  $\text{BH}^+$ , возникающих в единицу времени в слое толщиной  $\mu$ :

$$i_{\text{пр}} = s F \mu [B]_s \rho \quad (10)$$

Считая, как это обычно имеет место, что  $\sigma \gg 1$ , т. е. что катализатор в растворе существует, главным образом, в основной — непротонированной форме, и на электроде вследствие полной регенерации катализатора быстро устанавливается стационарное состояние, величину  $[B]_s$  можно принять равной общей аналитической концентрации катализатора в растворе  $c_{\text{кат}}$ . Принимая во внимание (9), получим:

$$i_{\text{пр}} = s F c_{\text{кат}} D^{1/2} \rho^{1/2} / \sigma^{1/2} \quad (11)$$

Если записать уравнение Ильковича для гипотетического диффузионного тока, который имел бы место в случае обычного, ограниченного диффузией, разряда катализатора при  $n=1$ , в виде

$$i_d = 1,235 s F c_{\text{кат}} D^{1/2} t^{1/2}, \quad (12)$$

где  $t$  — период капания капельного электрода, то<sup>55</sup>:

$$\frac{i_{\text{пр}}}{i_d} = 0,81 \sqrt{\frac{\rho t}{\sigma}} \quad (13)$$

На основании (13) из опытных значений  $i_{\text{пр}}$  легко вычислить суммарную константу скорости протонизации  $\rho$ , определяемую (1). Уравнение, практически совпадающее с (13), получается и на основе точного решения деполяризационной задачи для указанных условий (ур. (49) в<sup>51</sup>).

Если на величину предельного тока каталитической волны заметное влияние оказывает и кинетика последующей реакции, то точное решение<sup>51</sup> дает для величины  $\rho$  выражение:

$$\rho = \frac{(i_{\text{пр}}/i_d)^2 \sigma}{0,81^2 t \left\{ 1 - \left[ \frac{3}{2} \cdot \frac{(i_{\text{пр}}/i_d)^2}{0,81^2 k_d c_{\text{кат}} t} \right]^{1/3} \right\}^2} \quad (14)$$

С увеличением скорости бимолекулярного взаимодействия электродных продуктов, т. е. при повышении  $c_{\text{кат}}$  или увеличении  $k_d$ , (14) переходит в (13). Уравнение, подобное (14), можно вывести и на основании концепции реакционного слоя (ур. (30) в<sup>55</sup>). Получаемое при этом выражение отличается от (14) лишь отсутствием числового коэффициента  $3/2$  у второго члена в квадратных скобках (14).

Для случая, когда стадией, лимитирующей предельный каталитический ток, является бимолекулярное взаимодействие (III), точное решение деполяризационной задачи дает выражение для предельного тока (ур. (50) в<sup>51</sup>), отличающееся от уравнения (8) лишь наличием числового множителя, равного  $\sqrt{2/3}$ . Таким образом, для этого типа каталитических волн точный и приближенный способы решения деполяризационной задачи приводят практически к одинаковым результатам.

Уравнение для формы обратимой объемной каталитической волны водорода в условиях, когда лимитирующей стадией является предшествующая протонизация и  $\sigma \gg 1$ , можно получить<sup>27,55</sup>, подставляя значения  $[BH^+]_s$  и  $[BH]_s$ , т. е. поверхностные концентрации компонентов редокс-системы (II), в уравнение Нернста

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{2/3}}{i_{\text{пр}} - i}, \quad (15)$$

где независящий от концентрации катализатора характеристический потенциал  $E_0$ , отвечающий точке на волне, в которой  $i^{2/3} = i_{\text{пр}} - i$ , равен:

$$E_0 = E_0 - \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{sFD^{1/2} \rho^{3/2} \sigma^{3/2}}{k_d} \right) \quad (16)$$

$E_0$  — редокс-потенциал системы (II).

Для потенциала полуволны в рассматриваемом случае точное решение деполяризационной задачи<sup>51</sup> дает:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{3F} \ln \frac{c_{\text{кат}} k_d}{3\sigma^2 \rho} \quad (17)$$

Подобное же выражение для  $E_{1/2}$ <sup>27,55</sup> можно получить и из (15), приняв  $i = \frac{1}{2}i_{\text{пр}}$ .

#### 4. Экспериментальная проверка уравнений для обратимых объемных волн в буферных средах

Наиболее четкие каталитические волны в присутствии<sup>27</sup> пиридина и его гомологов удается наблюдать<sup>26, 27, 63, 65</sup> в боратных и верональных буферных растворах в интервале pH 7,5–10. В этих условиях предельный каталитический ток, в соответствии с теорией, пропорционален поверхности капельного электрода и не зависит от высоты столба ртути над ним. Лимитирующей стадией процесса в указанных растворах является протонизация катализатора. Поэтому при увеличении буферной емкости раствора и сохранении постоянными pH и ионной силы повышается скорость протонизации  $\rho$ , и, следовательно, предельный каталитический ток (см. рис. 3). С ростом pH раствора, то есть при повышении  $\sigma = K_A/[H^+]$ , как показывают многочисленные экспериментальные данные<sup>27, 56, 65, 66</sup>, каталитические волны снижаются (см. ур. (11) или (13)).

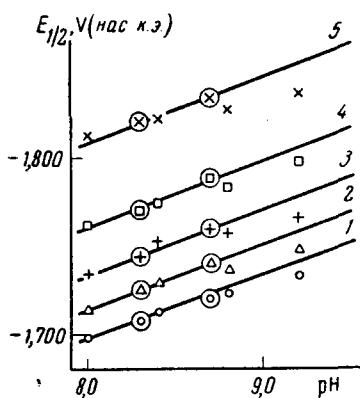


Рис. 4. Зависимость  $E_{1/2}$  каталитических волн от pH раствора при концентрации катализатора  $\sim 0,5 \text{ мМ}$  и  $\rho \approx 1500 \text{ сек}^{-1}$ . Катализатор: 1 — пиридин, 2 —  $\beta$ -пиколин, 3 —  $\alpha$ -пиколин, 4 —  $\alpha'$ -мутидин, 5 —  $\gamma$ -пиколин. Простые значки — боратные буферные растворы, обведенные кружком — верональные растворы

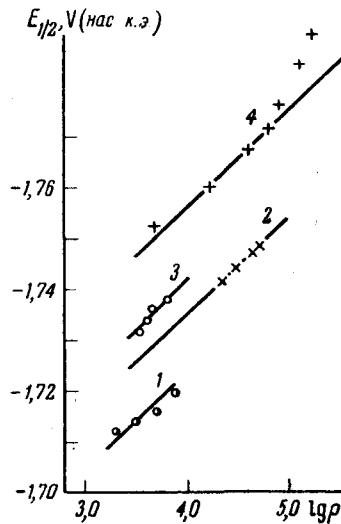


Рис. 5. Зависимость  $E_{1/2}$  каталитической волны в растворах пиридина от наблюдаемых значений  $\rho$ : 1 — верональный буфер, pH 8,3; 3 — боратный буфер, pH 9,0; 2 и 4 — аммиачные растворы с pH 9,0 и 9,5

В соответствии с ур. (15), объемные каталитические волны водорода с обратимой электрохимической стадией несимметричны. Их график в координатах  $E$ ,  $\lg i^{1/2}/(i_{\text{пр}} - i)$ , как показывает опыт<sup>27</sup>, выражается прямой линией с обратной величиной наклона, равной  $\sim 59 \text{ мВ}$ . Значения  $E_{1/2}$  волн (см. ур. (17)) становятся приблизительно на 20 мВ положительнее при десятикратном увеличении  $C_{\text{кат}}$ <sup>27</sup>.

Величина  $E_{1/2}$  обратимой объемной волны при увеличении pH раствора, т. е. при повышении  $\sigma$ , становится отрицательнее, причем, как это и требует теория (см. ур. (17)), при не очень высоких pH раствора  $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} \approx \approx -40 \text{ мВ}$  (рис. 4). Из рис. 4 видно, что при  $\text{pH} > 8,8$  изменение  $E_{1/2}$  с

увеличением  $\sigma$  становится меньшим: это обусловлено влиянием строения двойного слоя, о чем подробнее речь будет идти в последующих разделах.

Наиболее интересным с точки зрения проверки правильности предложенной схемы возникновения каталитической волны является влияние буферной емкости раствора на величину  $E_{1/2}$ , обратимой волны. Для большинства процессов, ограниченных предшествующей протонизацией, с ростом буферной емкости следует ожидать сдвига  $E_{1/2}$ , к менее катодным потенциалам, как, например, это наблюдается при восстановлении нитросоединений в кислой среде<sup>67</sup>. На основании теории каталитических волн Кноблоха<sup>14</sup>, Штакельберга и Нюрнберга<sup>19</sup> также следовало бы ожидать, что при повышении буферной емкости  $E_{1/2}$ , будет становиться менее отрицательным. Однако, как видно из рис. 5, в количественном согласии с (17)  $E_{1/2}$ , обратимых каталитических волн становится на  $\sim 20$  мВ отрицательнее при десятикратном увеличении  $\rho$  (то есть при повышении буферной емкости раствора).

При использовании пиридина в качестве катализатора получить достаточно четко выраженное ограничение каталитического тока бимолекулярной реакцией (III) не удается<sup>26</sup>. Дело в том, что при снижении pH буферного раствора ниже 7,0 становится особенно заметным образование из пиридина каталитически активного полимера<sup>64</sup>, затрудняющего проведение опытов. Тем не менее удалось каталитическую волну, вызываемую пиридином, проследить вплоть до pH 6,0 (ациетатный буфер) и показать, что в этих условиях ток в заметной степени ограничен бимолекулярным взаимодействием<sup>26, 66</sup> и даже приближенно оценить константу скорости бимолекулярной реакции, которая при 25° оказалась порядка  $5 \cdot 10^8$  л/моль · сек.

Несколько более четкую картину ограничения обратимой каталитической волны скоростью бимолекулярной регенерации удалось наблюдать для волн, вызываемых 2,6-лутидином<sup>26</sup>.

## 5. Нахождение констант скорости протонизации катализатора. Влияние строения двойного слоя на протонизацию, протекающую в объемном реакционном пространстве

Из значений предельного тока объемных каталитических волн по (14) могут быть найдены  $\rho$ -константы скорости протонизации катализатора в данном растворе. Значение гипотетического диффузионного тока  $i_d$  катализатора либо рассчитывается по уравнению Ильковича (считая, что  $n = 1$ ), либо берется равным диффузионному току разряда, близкого по строению вещества.

В случае волн, вызываемых пиридином, для расчетов бралось значение  $k_d = 5 \cdot 10^8$  л/моль · сек<sup>66, 68</sup>. Необходимо отметить, что значение  $k_d = 5 \cdot 10^8$  для пиридина определено с весьма небольшой точностью. Однако вследствие близости выражения в фигурных скобках в знаменателе ур. (14) к единице, даже значительные колебания в величине  $k_d$  почти не отражаются на значениях  $\rho$ .

Частные константы скорости протонизации катализатора под действием отдельных кислот могут быть найдены из зависимости  $\rho$  от концентрации соответствующего донора протонов при сохранении концентраций остальных постоянными. На рис. 6 в качестве примера приведена зависимость  $\rho$  от концентрации недиссоциированного веронала — одного из буферных компонентов — при сохранении постоянными pH и ионной силы раствора. Наклон прямых  $\rho$  — концентрация кислотного компонента непосредственно дает величину частной кон-

станты скорости протонизации катализатора под действием данного донора протонов. Определенные таким образом частные константы скорости протонизации катализатора оказываются зависящими от pH; их величины возрастают с увеличением pH. Наблюдаемое кажущееся повышение констант скорости объясняется возрастающим влиянием строения двойного электрического слоя с увеличением pH раствора<sup>56</sup>.

Строение двойного электрического слоя оказывает влияние на распределение ионов и скорость их движения в приэлектродном пространстве<sup>68-70</sup>. Впервые влияние строения двойного слоя на предшествующую реакцию протонизации приняли во внимание Грабовский и Бартель<sup>71</sup>. Затем в более общем виде этот вопрос был рассмотрен рядом других исследователей<sup>72-74</sup>.

Если толщина реакционного слоя значительно превышает протяженность диффузной части двойного слоя, то влиянием последнего на средние концентрации ионов в пределах реакционного слоя можно пренебречь. По мере сокращения толщины реакционного пространства все большая доля его будет приходиться на диффузную часть двойного слоя и влияние его будет возрастать. У объемных каталитических токов с ростом pH раствора, то есть при увеличении величины  $\sigma$ , толщина реакционного пространства уменьшается (см. ур. (9)) и, вследствие этого, все больше проявляется эффект строения двойного слоя. Как было показано<sup>31, 62, 75</sup>, действие поля электрода приводит к значительному понижению pH в прикатодной области по сравнению с его значением в объеме раствора. Это и является причиной кажущегося повышения констант скорости при уменьшении толщины реакционного пространства.

При изменении pH раствора и сохранении постоянной его ионной силы меняется лишь толщина реакционного пространства  $\mu$ , тогда как эффективная протяженность диффузной части двойного слоя остается неизменной. Соотношение между протяженностями этих слоев можно также варьировать, изменяя лишь толщину диффузной части двойного слоя, сохраняя  $\mu$  постоянным. Это достигается изменением ионной силы раствора при сохранении постоянными его pH и буферной емкости. Расчеты показывают, что наблюдаемое снижение высоты каталитической волны пиридина при увеличении ионной силы раствора<sup>31</sup>, количественно описывается изменением влияния строения двойного слоя<sup>76</sup>.

Для того, чтобы найти истинные значения констант скорости протонизации катализатора, не искаженные влиянием поля электрода, необходимо экстраполировать непосредственно находимые из эксперимента величины в область очень больших  $\mu$ , т. е. низких значений pH, где эффект строения двойного слоя не проявляется. Опыт показывает, что найденные на опыте «кажущиеся» значения частных констант протонизации  $k'_A = \Delta\rho/\Delta [DH^+]_A$  (по графикам типа рис. 6) линейно изменяются с обратной концентрацией ионов водорода<sup>56, 65, 66</sup>. Откладывая значения  $k'_A$  против  $1/[H^+]$  и экстраполи-

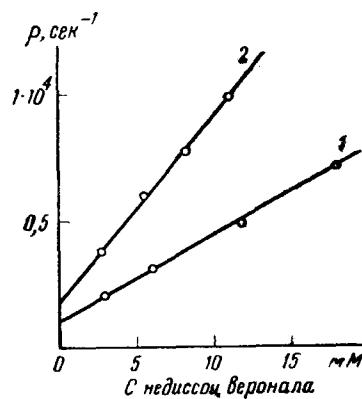


Рис. 6. Зависимость  $\rho$  от концентрации недиссоциированного веронала в растворах с pH 8,30 (1) и 8,70 (2)

руя к  $1/[H^+] \rightarrow 0$ , можно найти истинные значения констант скорости протонизации  $k_A$ . На рис. 7 показана подобная экстраполяция<sup>56</sup>. Найденные из пересечения прямых с осью ординат истинные значения констант скорости для пиридина оказались равными<sup>56,66</sup>  $k_{H_3BO_3} = 9,0 \cdot 10^3$  и  $k_{\text{веронал}} = 1,2 \cdot 10^5$  л/моль·сек.

Точки пересечения прямых, типа указанных на рис. 6, с осью ординат отвечают «кажущимся» величинам  $\rho_0$ , то есть сумме констант скорости протонизации под действием воды и ионов водорода. Для нахождения величин  $\rho_0$ , не искаженных влиянием двойного слоя,  $\rho_0$  необходимо разделить на отношение  $k'_A/k_A$  для данного раствора. Из зависимости исправленных таким образом величин  $\rho_0$  от  $[H^+]$  была оценена константа скорости протонизации пиридина ионами водорода  $k_{H^+} \approx 2,5 \cdot 10^{10}$  и водой  $k_{H_2O} \approx 7$  л/моль·сек<sup>56</sup>.

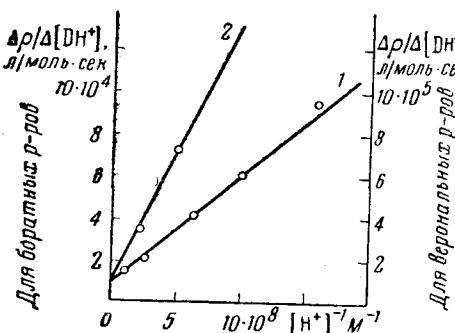


Рис. 7. Зависимость наблюденных частных констант скорости взаимодействия пиридина с  $H_3BO_3$  (1) и вероналом (2) от  $1/[H^+]$

частные константы скорости протонизации пиридина связаны с константами диссоциации кислот  $K_A$  соотношением Бренстеда (см., например,<sup>77</sup>):

$$k_A = p Q \left( \frac{q}{p} K_A \right)^{\alpha} \quad (18)$$

где  $Q$  и  $\alpha$  — константы,  $p$  и  $q$  — так называемые статические факторы, учитывающие соответственно, сколько протонов может отщепиться от разных атомов данной кислоты или присоединиться к разным атомам сопряженного с ней основания. Для протонизации пиридина при 25° и ионной силе раствора 0,5 величина  $\alpha$  оказалась равной 0,58<sup>66</sup>.

## 6. Влияние температуры на объемные каталитические волны в буферных растворах

Высота объемных каталитических волн водорода с увеличением температуры возрастает. Из зависимости предельных токов от концентрации кислотных компонентов при разных температурах с поправкой на влияние двойного слоя были найдены<sup>66</sup> частные константы скорости протонизации пиридина. Из их зависимости от обратной температуры были оценены величины энергий активации взаимодействия пиридина с борной кислотой (5,1 ккал/моль), вероналом (6,4 ккал/моль), ионами гидроксония ( $\sim 2,4$  ккал/моль) и водой ( $\sim 6$  ккал/моль)<sup>66</sup>.

Интересно отметить, что прямые, отвечающие уравнению Бренстеда (18) для протонизации пиридина, построенные для разных температур, в пределах ошибок опыта не изменяют своего наклона, а лишь несколько смещаются параллельно самим себе<sup>66</sup>.

## 7. Влияние перемешивания раствора в условиях полярографического максимума второго рода на каталитические волны водорода

Перемешивание раствора, вызванное тангенциальными движениями поверхности ртутного капельного электрода при быстром вытекании ртути, приводит к нарушению диффузионного слоя и, вследствие этого, к повышению наблюдаемого диффузионного полярографического тока. Это явление, детально разобранное в работах Фрумкина и его сотрудников<sup>68</sup>, получило название полярографического максимума второго рода<sup>78, 79</sup>.

Исследование влияния перемешивания в условиях максимума второго рода на объемные каталитические волны в растворах пиридина показало, что в ряде случаев каталитический ток повышается<sup>80</sup>. Эффект перемешивания зависит от толщины реакционного слоя  $\mu$ . Он достигает максимальной величины, почти вдвое превышающей соответствующее значение для диффузионного тока, при  $\mu \approx 100 \text{ \AA}$ . На процессы, ограниченные реакцией, протекающей в очень тонком слое ( $<20 \text{ \AA}$ ) или на поверхности электрода (с участием адсорбированных веществ), перемешивание влияния не оказывает. В этом случае реакционный слой, по-видимому, целиком находится в пределах неподвижного по отношению к электроду пограничного слоя раствора.

## III. ОБРАТИМЫЕ ОБЪЕМНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА В НЕБУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

В небуферном растворе в нейтральной и щелочной средах практически единственным донором протонов  $DH^+$  является вода, а сопряженным с ней основанием  $D$  — ионы гидроксила, поэтому:

$$\rho = k_1[H_2O] \text{ и } \rho\sigma = k_2[OH^-]_s \quad (19)$$

Как следует из схемы процесса, каждый каталитический цикл [реакции (I—III)] сопровождается образованием иона  $OH^-$ . Применяя для расчета скорости их удаления с электрода уравнение Ильковича и считая, что в нейтральных или слабощелочных растворах при электролизе  $[OH^-]_s \gg [OH^-]_0$ , найдем:

$$[OH^-]_s = i/\alpha_{OH^-}, \quad (20)$$

где  $\alpha_{OH^-}$  — константа уравнения Ильковича для ионов  $OH^-$ . Толщина реакционного слоя протолитической реакции (I) определяется в данном случае скоростью связывания активной формы катализатора  $BH^+$  ионами гидроксила. Поэтому, если  $\mu$  достаточно мало, чтобы в его пределах концентрацию  $OH^-$  можно было считать постоянной, то для  $\mu$  будет справедливо:

$$\mu = (D/k_2[OH^-]_s)^{1/2} = (D\alpha_{OH^-}/k_2i)^{1/2}, \quad (21)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии катализатора.

Для предельного тока из (10) и (21) с учетом (19), а также того, что  $[B]_s = c_{\text{кат}}$ , находим<sup>57</sup>:

$$i_{\text{п}} = (Qc_{\text{кат}})^{2/3} \quad (22)$$

где

$$Q = k_1sF[H_2O]D^{1/2}\alpha_{OH^-}^{1/2}/k_2^{1/2} \quad (23)$$

Из (22) следует, что в небуферных растворах высота каталитической волны изменяется пропорционально концентрации катализатора в степени  $2/3$ , что хорошо подтверждается<sup>63</sup> экспериментом (см. рис. 8).

Уравнение волны можно получить, подставляя значения  $[BH^+]$ <sub>s</sub> и  $[BH]$ <sub>s</sub> в уравнение Нернста:

$$E = \epsilon''_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{1/3}}{i_{\text{пп}}^{1/2} - i^{1/2}} \quad (24)$$

причем, если сила тока в (24) выражена в  $\mu A$ , то

$$\epsilon''_0 = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_D^{1/2} \chi_{\text{OH}}^{1/2}}{k_2^{1/2} (SF)^{1/2} D^{1/2}} + 59 \text{ mV} \quad (25)$$

На рис. 9 приведена зависимость функции

$$\lg \frac{i^{1/3}}{i_{\text{пп}}^{1/2} - i^{1/2}}$$

от потенциала для каталитических волн при концентрациях катализатора  $c_{\text{кат}} \approx 24 \text{ mM}$  (для волн в растворах пиридинина приведены данные при не-

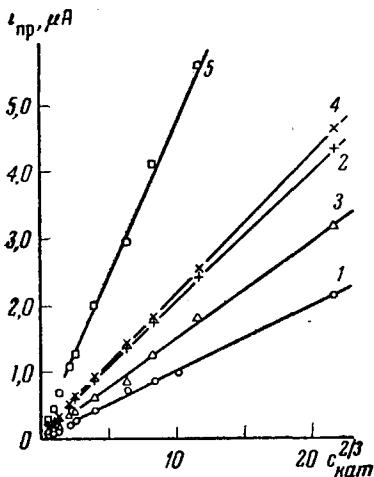


Рис. 8. Зависимость предельных каталитических токов от концентрации катализатора в степени  $2/3$  (в миллимолях) для волн в небуферных растворах: 1 — пиридин, 2 —  $\alpha$ -пиколина, 3 —  $\beta$ -пиколина, 4 —  $\gamma$ -пиколина, 5 —  $\alpha, \alpha'$ -лутидина

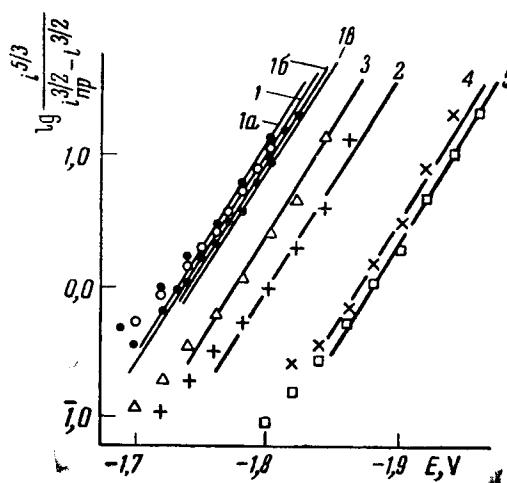


Рис. 9. Зависимость  $\lg \frac{i^{1/3}}{i_{\text{пп}}^{1/2} - i^{1/2}}$  от  $E$  для каталитических волн водорода на фоне 0,5 M KCl в 24 mM растворах: 1 — пиридин, 2 —  $\alpha$ -пиколина, 3 —  $\beta$ -пиколина, 4 —  $\gamma$ -пиколина, 5 —  $\alpha, \alpha'$ -лутидина. 1a, 1b, 1v — концентрации пиридина 16, 40 и 100 mM

скольких  $c_{\text{кат}}$ ). Верхняя часть полярограмм (выше некоторых значений токов, при которых уже исчерпывается очень малая, но конечная величина буферной емкости раствора KCl, обусловленная следами растворенного  $\text{CO}_2$  и другими примесями) удовлетворительно описывается ур. (24), по которому построены прямые на рис. 9. Функция тока по ур. (24) для волн в присутствии одного и того же катализатора независимо от его концентрации должна выражаться одной и той же прямой. Приведенные на рис. 9 значения для нескольких концентраций пиридина показывают, что с ростом его

концентрации прямые несколько смещаются к отрицательным потенциалам. Это связано, вероятно, с некоторым повышением рН в массе раствора с ростом концентрации катализатора, что не принималось во внимание при выводе уравнений.

#### IV. ПОВЕРХНОСТНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ВОДОРОДА

##### 1. Основные закономерности

В случае чисто поверхностных каталитических волн катализатор вступает в реакцию протонизации на поверхности электрода в адсорбированном состоянии<sup>61, 81, 82</sup>.

Сила поверхностного каталитического тока пропорциональна количеству адсорбированного катализатора. Поэтому на основании общей схемы возникновения каталитической волны, ограниченной кинетикой протонизации, можно написать:

$$i = sF(\rho_{\text{пов}} \Gamma - \rho_{\text{пов}} \sigma_{\text{пов}} \Gamma'), \quad (26)$$

а для предельного тока

$$i_{\text{пр}} = sF \rho_{\text{пов}} \Gamma, \quad (27)$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  — адсорбированное количество основной (B) и кислотной ( $\text{BH}^+$ ) форм катализатора соответственно. Поверхностные каталитические токи, как показывает опыт, имеют необратимую электрохимическую стадию<sup>83</sup>. Поэтому для тока на основании теории замедленного разряда<sup>68</sup> будет справедливо:

$$i = sk_{\text{эл}} \Gamma' e^{-\frac{\alpha F E}{RT}} \quad (28)$$

Если бы адсорбция катализатора не зависела от потенциала электрода и равнялась ее величине  $\Gamma^0$  при потенциале максимальной адсорбции  $E_{\text{макс}}$ , то на основании ур. (26) — (28) для волны, которая наблюдалась бы в этом случае, можно написать:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i^0}{i_{\text{пр}}^0 - i^0}, \quad (29)$$

причем индекс ноль указывает, что величины отвечают состоянию адсорбции при  $E_{\text{макс}}$ .

Пусть адсорбция катализатора подчиняется изотерме Лэнгмюра

$$\Gamma_e = \Gamma_\infty \frac{\beta c_{\text{кат}}}{1 + \beta c_{\text{кат}}}, \quad (30)$$

где  $\Gamma_e$  и  $\Gamma_\infty$  — равновесное и максимальное количество адсорбированного вещества соответственно, а  $\beta$  — адсорбционный индекс. За время жизни капли адсорбционное равновесие обычно не достигается<sup>84</sup>. Поэтому в момент времени  $t$  с начала образования капли:

$$\Gamma = y \Gamma_e \quad (31)$$

Полнота установления равновесия  $y$  зависит от времени адсорбции, скорости подачи вещества к электроду, величины  $\beta$ <sup>84, 85</sup>. Вдали от равновесия, т. е. когда  $y \ll 1$ , величина  $y$  приблизительно пропорциональна квадратному корню из времени адсорбции<sup>85</sup>:

$$y \approx kt^{1/2} \quad (32)$$

На основании результатов точного расчета кинетики диффузионно-ограниченной адсорбции к капельному электроду<sup>84</sup> можно показать, как это сделано на рис. 10, что при неизменных  $c_{\text{кат}}$  и  $t$  величина  $y$  (при  $y \leq 0,55$ ) с повышением  $\beta$  растет по закону<sup>81</sup>,

$$y = 1 + \beta c_{\text{кат}} \quad (33)$$

Адсорбируемость на электроде, согласно Фрумкину<sup>86</sup>, уменьшается при удалении от потенциала максимальной адсорбции по уравнению

$$\beta = \beta^0 e^{-\frac{\frac{1}{2}(C-C')}{RT\Gamma_\infty} \varphi} = \beta^0 e^{-a\varphi} \quad (34)$$

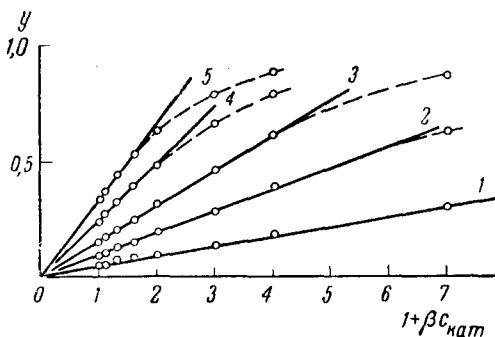
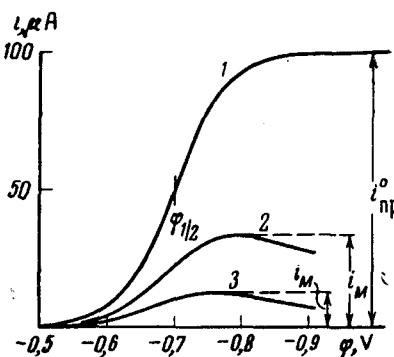


Рис. 10. Зависимость  $y$  от  $1 + \beta c_{\text{кат}}$  при различных временах адсорбции на капельном электроде, построенная на основании данных Делахея и Файка<sup>84</sup>:  
1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,0;  
5 — 4,0 сек.

Поверхностная активность основной формы катализатора на ртути, судя по данным Гуи и Батлера, полученным для органических оснований в нейтральных и кислых растворах<sup>87-89</sup>, значительно выше,

Рис. 11. Схема, поясняющая образование горбообразной формы поверхности катализитической волны. 1 — кривая без учета изменения адсорбируемости с потенциалом, по ур. (29); 2 и 3 — волны с учетом изменения адсорбируемости, соответственно, с  $a = 1,63$  и  $a = 3,27 \text{ V}^{-2}$  в ур. (36)



чем кислотной. Кроме того, адсорбируемость на катоде катионной формы меняется с потенциалом значительно меньше, чем основной — незаряженной<sup>87</sup>. Поэтому изменение адсорбции катализатора в целом, особенно, когда равновесие (I) сдвинуто влево, определяется, главным образом, изменением адсорбции его основной формы, хотя количество адсорбированного вещества зависит и от соотношения между формами, т. е. от pH раствора.

Вследствие уменьшения адсорбируемости катализатора с ростом катодного потенциала реально наблюдаемый каталитический ток меньше тока  $i^0$ , причем  $i/i^0 = \Gamma/\Gamma^0$ , или, учитывая ур. (30) и (31):

$$\frac{i}{i^0} = \frac{y\beta}{1 + \beta c_{\text{кат}}} : \frac{y^0 \beta^0}{1 + \beta^0 c_{\text{кат}}} \quad (35)$$

Принимая во внимание ур. (33) и (34) при  $y < 0,55$  (последнее неравенство почти всегда соблюдается на капельном электроде при обычных условиях, получим:

$$\frac{i}{i^0} = \frac{\beta}{\beta^0} = e^{-a\Phi^*} \quad (36)$$

Характерная горбообразная форма наблюдаемых поверхностных каталитических волн водорода описывается<sup>81</sup> совокупностью уравнений (29) и (36). На рис. 11 схематически показано образование спада на поверхностных волнах. Как видно из рис. 11, максимальная высота наблюданной волны  $i_m$  не является ее предельным током. В большинстве случаев  $i_m$  практически пропорционален  $i_{pr}^0$ . Поэтому для аналитических целей вполне допустимо вместо  $i_{pr}^0$  каталитической волны пользоваться доступной непосредственному измерению величиной  $i_m$ .

## 2. Экспериментальная проверка уравнений поверхностных волн

Справедливость выведенных уравнений была показана<sup>81</sup> на примере поверхностных каталитических волн, вызываемых анабазином и хинином.

С повышением буферной емкости раствора, как и все волны, ограниченные кинетикой предшествующей протонизации, поверхностная каталитическая волна возрастает. Из зависимости каталитического тока в растворах анабазина от концентрации недиссоциированной уксусной кислоты была оценена<sup>81</sup> величина константы скорости протонизации адсорбированного анабазина под действием  $\text{CH}_3\text{COOH}$  —  $2,9 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  — при потенциале — 1,84 В (нас. к. э.).

Следует иметь в виду, что электрическое поле электрода вызывает поляризацию частиц. Это, вероятно, может сказываться<sup>71</sup> на величинах констант скорости поверхностных реакций.

Весьма интересной особенностью поверхностных волн является их необычная в ряде случаев зависимость от  $h$  высоты ртутного столба над капельным электродом. Если предельные диффузионные токи и высоты адсорбционных предволн уменьшаются при понижении  $h$ , а объемные кинетические и каталитические токи не зависят от  $h$ , то волны, ограниченные предшествующими поверхностными реакциями, часто увеличиваются при снижении  $h$ <sup>31</sup>. Это явление наблюдается, когда адсорбционное равновесие еще не достигнуто, и увеличение периода капания, т. е. времени адсорбции, приводит к повышению степени установления адсорбционного равновесия и, следовательно, увеличению Г.

Зависимость плотности поверхностной составляющей кинетического тока от времени часто подчиняется уравнению (32). Это было показано на примере второй волны по полярограммам малеиновой кислоты<sup>90</sup>. Повышение каталитических волн при снижении высоты ртутного резервуара наблюдал Войирж<sup>91, 92</sup>.

Аналогичное явление наблюдали многие исследователи (см. например,<sup>93, 94</sup>) в случае токов, вызываемых кобальтовыми комплексами аминокислот и протеинов. Штакельберг и Фассбендер<sup>17</sup>, снимая  $i, t$  — кривые в течение жизни одной капли, нашли, что каталитический ток увеличивался по закону  $i \approx t^v$ , причем в присутствии катализаторов с большим молекулярным весом величина  $v$  была больше единицы. Судя по рис. 2 в<sup>17</sup>, в некоторых случаях  $v$  достигало значений  $\sim 7/6$ , что отвечает суммарному эффекту увеличения площади электрода ( $2/3$ ) и повышения количества адсорбированного катализатора ( $1/2$ ) по ур. (32).

Как и поверхностные кинетические волны<sup>90</sup>, поверхностные катализитические волны часто почти не изменяются при повышении температуры<sup>50</sup>, так как увеличение константы скорости протонизации катализатора компенсируются уменьшением его адсорбируемости на поверхности электрода<sup>31</sup>.

Хорошо известно, что добавление в полярографируемый раствор посторонних поверхностно-активных веществ (ПАВ) часто очень сильно понижает каталитическую волну (см., например,<sup>15, 61</sup>). Это объясняется тем, что посторонние ПАВ вытесняют катализатор с поверхности электрода. Величина подавляющего действия ПАВ зависит, очевидно, от соотношения между концентрациями ПАВ и катализатора, и их адсорбируемости.

Если десорбция ПАВ наступает раньше десорбции катализатора и если потенциал десорбции ПАВ находится в области каталитического выделения водорода, то при десорбции ПАВ на полярограммах наблюдается резкое увеличение каталитического тока<sup>95, 96</sup>, которое может быть принято за возникновение новой волны. Это явление несколько напоминает образование ложных волн восстановления, наблюдающееся при десорбции ПАВ, тормозящего протекание электродного процесса<sup>97</sup>, или подавляющего тангенциальные движения ртути.

### 3. Смешанные объемно-поверхностные каталитические волны

Все наблюдаемые на практике каталитические токи являются, очевидно, суммой поверхностного и объемного слагаемых, причем лишь в редких случаях можно говорить о практически чисто поверхностной или объемной волнах.

Поверхностная составляющая тока увеличивается при уменьшении ионной силы раствора<sup>98</sup> и особенно при переходе к растворам, содержащим лишь неадсорбирующиеся катионы<sup>99, 100</sup>, например, ионы лигия<sup>101</sup>.

Обычно объемная и поверхностная слагаемые тока дают на полярограммах одну общую волну, хотя в некоторых случаях можно было бы ожидать появление двух отдельных волн. Значительное повышение приэлектродной концентрации необратимо разряжающихся частиц при их адсорбции позволяет иногда наблюдать<sup>102, 103</sup> образование на полярограммах дополнительной волны разряда сильноадсорбированных частиц, за которой — при более отрицательных потенциалах — разряжаются неадсорбированные (точнее, слабо адсорбированные или энергетически менее выгодно ориентированные) частицы. Таким образом, фактор резкого увеличения приэлектродной концентрации катализатора при поверхностных токах должен был бы вызвать сдвиг поверхностной каталитической волны к менее катодным потенциалам по сравнению с объемной волной. С другой стороны, характер адсорбции электрохимически активной частицы, т. е. ориентация ее на поверхности электрода, может влиять на константу скорости собственно электрохимической стадии. Так, например, при полярографировании солей индолениния<sup>104</sup>, разряд которых в известной мере сходен с переносом электрона на частицу протонированного катализатора, с ростом pH увеличивалась, судя по наклону волны, ее необратимость. Это связано, видимо, с повышением адсорбируемости деполяризатора при переходе его в основную, незаряженную форму. Таким образом, адсорбция может значительно изменять скорость электродного процесса и смещать потенциал полуволны как в анодную, так и катодную стороны.

Объемные волны в растворах пиридина и его гомологов имеют обратимую электрохимическую стадию, тогда как среди поверхностных каталитических волн еще не наблюдалась обратимые электрохимические процессы. В связи с этим особенно интересно отметить, что при введении в раствор хинина больших количеств сильно адсорбирующегося вещества удалось, по-видимому, перейти к обратимой каталитической волне водорода<sup>83</sup>. Общая высота волны при этом снизилась примерно в 30 раз, а потенциал полуволны ее стал несколько положительнее по сравнению с  $E_{1/2}$  поверхности волны той же высоты. Это говорит о том, что объемная слагающая каталитической волны в растворе хинина обратима и может наблюдаться при менее отрицательных потенциалах, чем поверхностная. Все сказанное выше подтверждает возможность разделения при некоторых благоприятных условиях общей каталитической волны на объемную и поверхность ступеньки. И действительно, такое разделение волны удалось наблюдать в случае каталитических токов в растворе хинина<sup>61</sup>.

Можно предположить, что появление двух «горбов» на каталитических волнах в растворах лейко-формы малахитовой зеленой и β-нафтохинолина, наблюдавшееся Штакельбергом и сотрудниками<sup>18</sup>, также обусловлено разделением поверхности и объемной составляющих тока.

#### **4. Влияние строения двойного слоя на поверхностные каталитические волны**

В случае поверхностных каталитических волн водорода изменение строения двойного слоя влияет на адсорбируемость катализатора, величину pH в приэлектродном слое и в некоторой степени на константу диссоциации катализатора, находящегося в адсорбированном состоянии. Так, при увеличении общей концентрации ионов натрия в растворе с 0,04 до 0,08 M при сохранении постоянными pH, буферной емкости раствора и концентрации катализатора-хинина максимальная высота каталитической волны уменьшается почти в три раза<sup>75</sup>, потенциал максимума за счет повышения емкости двойного слоя, а следовательно, и величины  $a$  в ур. (36), становится более положительным.

Каталитическая волна резко снижается при переходе от растворов, содержащих Li<sup>+</sup> к растворам солей Cs<sup>+</sup><sup>75</sup>. В ряду Li<sup>+</sup> → Cs<sup>+</sup> повышается сверхэквивалентная адсорбция этих катионов на ртутном электроде<sup>99, 100</sup>, уменьшается абсолютная величина  $\Phi_1$  потенциала, возрастает емкость двойного слоя, а следовательно, увеличивается величина  $a$  уравнения А. Н. Фрумкина (ур. (34)).

В случае поверхностных волн с предшествующей протонизацией, и только лишь в этом случае<sup>31, 62</sup> разница между pH в глубине раствора и в приэлектродном слое является простой функцией  $\Phi_1$ -потенциала. Поэтому удалось почти количественно учесть влияние изменения концентрации ионов калия и натрия в растворе на поверхностные каталитические токи<sup>75</sup>.

С точки зрения влияния строения двойного слоя объясняются<sup>105</sup> и весьма интересные наблюдения Пунгера и Фаршанга<sup>106–110</sup>. Эти авторы, в частности, нашли, что постепенное добавление в полярографируемый раствор соли тетраэтиламмония приводит сначала к повышению каталитической волны хинина, затем к ее падению. Пунгер и Фаршанг работали в фосфатных буферных растворах, где главными доносителями протонов являются анионы HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Поэтому при малой концентрации поверхности-активного катиона тетраэтиламмония происходит уменьшение отрицательного  $\Phi_1$ -потенциала, что облегчает под-

ход доноров протонов (фосфат-анионов) к электроду. При повышении концентрации тетраэтиламмония начинает сказываться вытеснение им хинина с поверхности электрода, что приводит к уменьшению каталитического тока. Подобное же явление при введении в раствор поверхностно-активных катионов наблюдалось и в случае поверхностной волны рекомбинации анионов кислот<sup>82, 110, 111</sup>.

### 5. Влияние органических растворителей

Введение органических растворителей в растворы каталитически активных систем приводит к снижению каталитических токов<sup>15, 16, 112–115</sup>.

Действие органических растворителей сводится к снижению констант диссоциации кислот-доноров протонов и, тем самым, к повышению рН в растворе<sup>116, 117</sup>, уменьшению констант диссоциации катализатора<sup>112, 116</sup> и, следовательно, еще большему по сравнению с изменением рН повышению σ и, наконец, что особенно важно в случае поверхностных волн, к значительному уменьшению адсорбируемости катализатора.

## V. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

### 1. О механизме процесса

Многие органические соединения, имеющие сульфидильную группу, обладают заметной способностью вызывать каталитические волны водорода, особенно при введении в раствор солей кобальта или никеля. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению каталитических волн в растворах серусодержащих соединений (см., например, обзоры<sup>5, 8, 9, 10</sup>, а также новые экспериментальные данные<sup>18, 94–96, 118–125</sup>), некоторые стороны механизма процесса все еще не выяснены.

Брдичка предположил<sup>9, 22</sup>, что, благодаря высокой подвижности водорода SH-группы, он легко отщепляется при электрохимической реакции:



а образовавшиеся анионы RS<sup>-</sup> быстро протонируются донорами протонов раствора, регенерируя электрохимически активную форму RSH. Серьезным доводом в пользу этой схемы является установленный Брдичкой<sup>9, 126</sup> факт подавления каталитической активности тиолов при введении в раствор соли моноиодуксусной кислоты, остаток которой присоединяется к сере вместо атома подвижного водорода.

Майрановский и Нейман<sup>127</sup>, изучая восстановление сульфонов на капельном электроде, нашли, что продукт восстановления p,p'-дихлордифенилсульфона (с переходом 4 электронов) — вероятно, p,p'-дихлордифенилсульфид — также дает каталитическую волну, хотя и не имеет SH-группы. На основании этого, авторы<sup>127</sup> предположили, что механизм возникновения каталитической волны под действием серусодержащих катализаторов такой же, как и в случае азотсодержащих оснований, т. е. разряду подвергается ион сульфония, образующийся при протонизации сульфида. Каталитическое выделение водорода под действием соединений с двузамещенной сульфидной серой наблюдалось неоднократно. Оно, например, имеет место в растворах этиленбистиогликоловой кислоты<sup>18</sup>, HOOCCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>COOH, а также в случае сульфидов, образующихся при электровосстановлении (с n=2) тризамещенных сульфониевых ионов<sup>45</sup>. Механизм процесса, предпо-

лагающий разряд катиона сульфония, как показано Фрумкиным и Андреевой<sup>28</sup>, более вероятен с точки зрения влияния строения двойного электрического слоя. С этой же точки зрения можно объяснить и подавление каталитической активности катализатора при его взаимодействии с иодацетатом: образующийся продукт приобретает отрицательный заряд, что затрудняет его реакции на катоде.

Сохранение заметной каталитической активности цистеина при замене водорода его SH-группы на остаток меркурензоата<sup>21</sup>  
 $RSH + ClHgC_6H_4COOH \rightarrow RSHgC_6H_4COOH$ , также свидетельствует в пользу сульфониевой схемы возникновения каталитической волны.

Имеющегося опытного материала, однако, еще недостаточно, чтобы сделать окончательный выбор в пользу той или иной схемы процесса разряда водорода, катализируемого веществами с сульфидрильными группами.

Волна восстановления  $Co^{2+}$  предшествует каталитическому выделению водорода в растворах серусодержащих соединений. Поэтому некоторые исследователи<sup>9, 12</sup> предполагали, что каталитически активные центры образуются при адсорбции органического катализатора на металлическом кобальте, выделившемся на ртутной поверхности. Бржезина<sup>128</sup> опроверг этот взгляд, показав, что предварительный электролиз раствора на неподвижном ртутном катоде при потенциале, при котором разряжается  $Co^{2+}$ , но еще нет каталитического выделения водорода, т. е. накопление металлического кобальта на электроде не влияет на снимаемую затем каталитическую волну. Следовательно, катализатором служит комплекс ионов кобальта с органической молекулой.

Можно предположить, что ионы Co способны образовывать с одним и тем же тиолом несколько комплексов различного состава<sup>9</sup>, некоторые из которых настолько прочны, что почти не вступают в электрохимическую реакцию с выделением кобальта, а вызывают лишь каталитическое выделение водорода. Устойчивые комплексы, не разряжающиеся на катоде, образуют, например, с  $Co^{2+}$  этилендиаминтетрауксусную кислоту<sup>129</sup>. Некоторым подтверждением частичного образования такого неразряжающегося с выделением металлического кобальта комплекса  $Co^{2+}$  с цистеином может служить снижение высоты волны разряда  $Co^{2+}$  при увеличении концентрации цистеина в растворе, наблюдавшееся Сунахарой<sup>121</sup>.

Все же параллельно каталитическому выделению водорода происходит разряд иона металла из комплекса с тиолом. Влияние такого разряда становится заметным при относительно малых концентрациях иона-комплексообразователя в растворе. Нехватка таких ионов в приэлектродном слое, усугубленная их частичным разрядом из комплекса, может привести к тому, что каталитический ток будет зависеть от диффузии этих ионов из массы раствора, и наблюдаемая каталитическая волна приобретет некоторые особенности диффузионного тока. Этим, видимо, объясняются эффекты, наблюдавшиеся в растворе цистеина при малой концентрации ионов  $Ni^{2+}$ <sup>132</sup>. Разряд  $Ni^{2+}$  из каталитически активных комплексов происходит сравнительно медленно, так что комплекс успевает несколько раз принять участие в каталитическом процессе прежде чем из него разрядится  $Ni^{2+}$ . Это объясняет, почему каталитический ток значительно выше диффузионного тока по ионам  $Ni^{2+}$ <sup>132</sup>. Разряд металла из комплекса доказан недавно<sup>136</sup> при помощи радиоактивных ионов кобальта.

Повышение каталитической активности тиолов при образовании ими комплексов с  $Co^{2+}$  связано, по-видимому, с увеличением на две

единицы заряда катализатора, что должно значительно облегчать перенос электрона на такие частицы.

Интересно отметить, что  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  повышают катализическую активность не только серусодержащих соединений, но и пиридина<sup>133</sup>.

Серусодержащие органические соединения обладают высокой поверхностью активностью на границе ртуть—раствор, поэтому вызываемые ими катализические волны носят чисто поверхностный характер, и их свойства описываются уравнениями поверхностных волн<sup>81</sup>. На примере волн, вызываемых цистином и его производными, в которых блокированы либо амино-(N,N-диацетилцистин), либо карбоксильные группы (диэтиловый эфир цистина), Сунахара<sup>122</sup> показал, что блокирование амино-групп приводит к полной потере катализической активности цистина, тогда как этерификация почти не сказывается на катализической волне. Можно поэтому предположить, что в катализаторах, содержащих и амино- и сульфидильные группы за катализическое действие ответственны главным образом амино-группы, тогда как адсорбируемость катализатора определяется в основном SH-группами. С этой точки зрения становится понятным наблюдавшийся Ивановым<sup>130</sup> параллелизм между способностью катализаторов подавлять полярографический максимум, т. е. их адсорбируемостью, и высотой, вызываемой ими при одинаковых весовых концентрациях катализической волны. Адсорбируемость катализаторов, которой при прочих равных условиях определяется предельный катализический ток, повышается при увеличении размеров их молекул или числа SH-групп в них, тогда как количество амино-групп на единицу веса сходно построенных катализаторов почти не зависит от размеров молекул катализаторов. Этим же, по-видимому, объясняется наблюдавшееся Ито<sup>131</sup> приблизительно пропорциональное повышение катализической активности с увеличением числа цистeinовых остатков в составе катализаторов — протеинов.

Интересно, что наблюдаемый обычно спад на катализических волнах в растворах белков может исчезать, если значительно увеличивать концентрацию протеина при сохранении постоянными концентраций буферного раствора и ионов кобальта (см., например, рис. 3 и 4 на стр. 115 и 117 в<sup>3</sup>, а также<sup>132</sup>). Это означает, что концентрация протеина перестает определять скорость образования катализически активного комплекса, и десорбция протеина с ростом катодного потенциала не вызывает уменьшения катализического тока.

## 2. Природа раздвоения белковых волн

Катализические волны в растворах белков, содержащих ионы кобальта, в отличие от волн, вызываемых многими аминокислотами, часто имеют характерную «двугорбую» форму.

Исследование природы раздвоения катализической волны привело к выводу о наличии в растворе двух катализаторов, различающихся по своим катализическим и адсорбционным свойствам<sup>93</sup>.

О меньшей адсорбируемости катализатора первой белковой ступени свидетельствуют многочисленные факты. Так, под действием поверхностиоактивной желатины высота первой ступени уменьшается, а второй остается почти неизменной (см., например, рис. 4 работы Марги<sup>134</sup>). О том же свидетельствует меньший температурный коэффициент первой волны<sup>135</sup>, если предположить, что энергии активации химических процессов, определяющих высоты обеих волн, близки.

Интересно, что при добавлении к раствору Брдички этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в первую очередь уменьшается вторая

волна (см. рис. 4 работы<sup>129</sup>). Это легко объяснить тем, что ЭДТА, связывая ионы  $\text{Co}^{2+}$ , уменьшает их концентрацию в растворе, причем ионы  $\text{Co}^{2+}$  связаны с протеином прочнее в катализаторе, вызывающем первую волну, чем в катализаторе второй волны.

Если в растворе присутствует комплексообразователь, с которым кобальт соединяется прочнее, чем он связан в катализаторе второй волны, но слабее, чем в катализаторе первой, то на полярограммах должна оставаться лишь одна первая белковая волна. Такое явление действительно наблюдал Ито<sup>131</sup>, работая в растворе хлористого три-(этилендиамин)-кобальта.

Влияние различных химических факторов, изменяющих высоты белковых волн, например, действие высших жирных кислот<sup>134</sup> или формальдегида<sup>137</sup>, можно объяснить либо блокированием каталитически активных центров или связыванием участвующих в комплексообразовании групп, либо изменением адсорбируемости катализаторов.

## VI. ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ВОЛН ВОДОРОДА ОТ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

### 1. Общие замечания

Кноблох<sup>14</sup> впервые обратил внимание на то, что снижение перенапряжения водорода на ртутном капельном электроде в присутствии ряда гетероциклических катализаторов тем больше, чем выше кислотность катализатора. Об облегчении во многих случаях каталитического выделения водорода при снижении  $pK_A$  в ряду сходных по строению катализаторов свидетельствуют также данные Штакельберга и сотрудников<sup>18</sup>, полученные для различных классов органических веществ-катализаторов. Качественно это легко объяснить на основе предложенной схемы возникновения каталитической волны. Разряд электрохимически активной кислотой формы катализатора протекает, согласно правилу Шиката — Тати<sup>138</sup>, тем легче, чем более электроотрицательный остаток соединен с восстанавливющейся группой<sup>50</sup>. Введение же отрицательной группы в молекулу кислоты, как известно, снижает ее  $pK_A$ .

Высота каталитической волны, наоборот, обычно выше у катализаторов с более высоким  $pK_A$ <sup>14,139</sup>. Это связано с тем, что при прочих равных условиях с ростом  $pK_A$  катализатора протолитическое равновесие между его формами (процесс I) смещается в сторону его электрохимически активной (кислотной) формы.

### 2. Обратимые объемные каталитические волны в буферных растворах

Количественно зависимость между строением катализатора и характером вызываемой им волны удобнее всего проследить на примере объемных обратимых каталитических волн в отсутствие осложняющих картину адсорбционных явлений. С этой целью были изучены<sup>65</sup> объемные каталитические волны, вызываемые пиридином, николинами и  $\alpha, \alpha'$ -лутидином.

На рис. 3 приведена зависимость  $(i_{\text{пр}}/i_d)^2$  от концентрации недиссоциированной борной кислоты в растворе с  $\text{pH} = \text{const} = 8,40$ . Как следует из рис. 3, наклон полученных прямых, определяемый скоростью протонизации, зависит от природы катализатора. Рассчитанные по ур. (14) значения  $\rho$  (об оценке величин  $k_d$ , необходимых для расчета  $\rho$  по ур. (14), см. дальше) позволили найти значения частных констант скорости, величины которых приведены в табл. 1. Для ряда сходно построенных катализаторов констан-

ТАБЛИЦА 1

## Свойства пиридина и его метилпроизводных

	Пиридин	$\alpha$ -Пиколин	$\beta$ -Пиколин	$\gamma$ -Пиколин	$\alpha, \alpha'$ -Лутидин
$pK_A$ (25 °C 0,5 M KCl)	5,50	6,15	5,90	6,19	6,83
$k_d$ (л/моль·сек)	$5,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^8$	$\sim 3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$
$E_0$ (V отн. нас. к. э.)	—1,632	—1,670	—1,655	—1,673	—1,710
$k_{H_3BO_3}$ (л/моль·сек)	$7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10 \cdot 10^3$	$1 \cdot 2 \cdot 10^4$	~100
$k_{\text{вер}}$ (л/моль·сек)	$1,3 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$	$1 \cdot 2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 6 \cdot 10^5$	$\sim 8 \cdot 10^3$
N-метилиодиды в 0,5 M KCl					
$E_{1/2}$ (~0,5 mM)	—1,522	—1,60	—1,560	—1,671	—1,698
$D$ ( $\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^8$ )	1,05	1,05	0,95	1,00	1,10

ты скорости протонизации с одной и той же кислотой  $k_A$  в соответствии с соотношением Бренстеда должны возрастать с ростом  $pK_A$  катализатора.

В случае протонизации под действием  $H_3BO_3$  и веронала  $k_{H_3BO_3}$  и  $k_{\text{вер}}$  для  $\alpha$ -метил производных (см. табл. 1) из-за стерических препятствий<sup>140</sup> значительно ниже, чем это следует из соотношения Бренстеда. Стерические факторы могут, таким образом, оказывать существенное влияние на высоты катализитических волн.

С ростом буферной емкости при  $pH = \text{const}$   $E_{1/2}$  объемных катализитических волн изученных соединений становятся отрицательнее, причем в соответствии с ур. (17)  $\Delta E_{1/2}/\Delta \lg \rho \approx -20 \text{ mV}$ .  $E_{1/2}$  волн становятся отрицательнее и с ростом  $pH$  (см. рис. 4).

Ур. (17) позволяет найти величины нормальных окислительно-восстановительных потенциалов  $E_0$  для реакций (II). Подстановка в ур. (17) значений  $k_d$  для пиридина и  $\alpha, \alpha'$ -лутидина, найденных в работах<sup>26,66</sup>, дала для  $E_0$  разряда их ионов значения —1,626 и —1,715 V (нас. к. э.). Величины  $E_0$  связаны с  $pK_A$  соотношением

$$E_0 = \text{const} - \frac{2,3RT}{F} pK_A \quad (37)$$

Из ур. (37) по опытным значениям для пиридина и  $\alpha, \alpha'$ -лутидина получены для  $\text{const}$  величины —1,302 и —1,312 V соответственно. Принимая во внимание невысокую точность определения  $k_d$ <sup>26,66</sup>, расхождение в  $\text{const}$  следует считать незначительным, а значения  $k_d$  — правильными по порядку величины. Из ур. (17) и (37) при  $\text{const} = -1,307 \text{ V}$  были найдены значения  $k_d$  пиколинов (табл. 1), которые были использованы для расчета  $\rho$  по ур. (14). Из ур. (17) и (37) видна связь  $E_{1/2}$  катализитических волн с  $pK_A$  катализаторов.

### 3. Объемные волны в небуферных средах

Константы скорости протолитического взаимодействия гомологов пиридина с водой были определены<sup>63</sup> из зависимости предельных токов полярографических катализитических волн в небуферных растворах от концентрации катализаторов (см. рис. 8). В табл. 2 приведены величины констант скорости протонизации водой  $k_1$  и депротонизации под действием  $\text{OH}^- k_2$  для исследованных веществ в 0,5 M растворе KCl при 25°.

Величины  $k_1$  возрастают при увеличении  $pK_A$  катализаторов, как это и должно быть в соответствии с уравнением Бренстеда, которое для дан-

ного случая протонизации оснований одинакового строения одной и той же кислотой имеет вид:

$$\lg k_1 = \lg G + \beta pK_A \quad (38)$$

Значения  $k_1$  катализаторов (кроме  $\alpha$ -пиколина) с точностью  $\pm 5\%$  подчиняются<sup>63</sup> уравнению Бренстеда (38). Для  $\alpha$ -пиколина отклонение достигает 12%. Коэффициенты уравнения Бренстеда для исследуемой реакции равны:  $\lg G = -2,15$ ,  $\beta = 0,5$ .

Брауном и сотрудниками<sup>140, 141</sup> было показано, что константы скорости химического взаимодействия (по азоту) с производными пиридина, имеющими  $\text{CH}_3$ -группу в  $\alpha$ -положении, вследствие стерических затруднений значительно меньше, чем это следовало ожидать на основании правила линейной зависимости изменения свободных энергий (см., например,<sup>142</sup>). Для одного и того же  $\alpha$ -замещенного производного пиридина стерический эффект оказывается тем сильнее, чем больше по размерам реагент, взаимодействующий с азотом пиридинового кольца<sup>141</sup>.

В случае протонизации гомологов пиридина под действием борной кислоты и веронала, как было уже отмечено, также проявляются стерические препятствия. Однако при протонизации  $\alpha$ -метилпроизводных пиридина под действием воды стерических затруднений не наблюдается. Это связано, очевидно, с малыми размерами молекул воды. Точно также без стерических препятствий происходит и их протонизация под действием ионов гидроксония<sup>141</sup>.

Из рис. 9 следует, что так же, как и в буферных растворах, с ростом  $pK_A$  катализатора волна смещается к отрицательным потенциалам. Для сравнения удобно воспользоваться значениями характеристических потенциалов  $\epsilon''_0$ , которые приведены в табл. 2. Из ур. (25) видно, что величины  $\epsilon''_0$  зависят главным образом от значений  $E_0$  окислительно-восстановительной системы, которые в свою очередь (см. ур. (37)), линейно сдвигаются к отрицательным потенциалам с ростом  $pK_A$  разряжающегося вещества.

ТАБЛИЦА 2

Некоторые константы пиридина, пиколинов и  $\alpha, \alpha'$ -лутидина  
в 0,5 M KCl при 25°

Вещество	$pK_A$	$k_1$ , л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^{10}$ , л/моль·сек	$\epsilon''_0$ , V (при $c=24 \text{ mM}$ , нас. к. э.)	$E_0$ , V (нас. к. э.)
Пиридин	5,50	5,5	9,8	-1,733	-1,614
$\alpha$ -Пиколин	6,15	10,1	4,0	-1,800	-1,675
$\beta$ -Пиколин	5,90	8,0	5,5	-1,775	-1,656
$\gamma$ -Пиколин	6,19	12,5	4,5	-1,869	-1,699
$\alpha, \alpha'$ -Лутидин	6,83	26	2,1	-1,875	-1,732

Из опытных значений  $\epsilon''_0$  и константы скорости по ур. (25) можно оценить величины  $E_0$ . В табл. 2 приведены найденные таким образом  $E_0$ . Они очевидно, менее точны, чем значения, полученные в буферных растворах (см. табл. 1).

#### 4. Необратимые поверхностные волны

В случае необратимых поверхностных каталитических волн водорода их связь со строением катализатора усложняется влиянием его адсорбции, которая, с одной стороны, повышает каталитический ток, а с другой, — может сдвигать волну к менее катодным потенциалам.

При приблизительно одинаковой адсорбируемости ряда катализаторов значения потенциалов полуволны  $E_{1/2}$  (или значительно легче определяемых потенциалов «полумаксимума») зависят от  $pK_A$  катализаторов по одному

из видоизмененных уравнений Гамметта (см., например, <sup>142,143</sup>): с ростом  $pK_A$  волна должна смещаться в отрицательную сторону. Предельный ток, как уже отмечалось, при увеличении  $pK_A$  катализатора повышается. Многочисленные примеры, иллюстрирующие это положение, имеются в уже упоминавшихся работах <sup>14,18,139</sup>.

Зуман и Куик <sup>144</sup> показали, что введение заместителей в положение 5 пиридина повышает его каталитическую активность в растворах  $\text{Co}^{2+}$  в последовательности  $-\text{OH} < -\text{NH}_2 < -\text{SH}$ . Повышение активности авторы объясняют изменением кислотных свойств веществ и их способности образовывать комплекс с  $\text{Co}^{2+}$ .

Лампрахт и сотрудники <sup>21</sup> установили, что характер каталитической волны зависит от типа комплекса, который образует молекула серусодержащего соединения с  $\text{Co}^{2+}$ . Так, если в образовании комплекса помимо  $\text{SH}$ - или  $\text{SS}$ -групп, участвуют расположенные по соседству карбоксильные группы, то возникающая каталитическая волна наблюдается сразу после разряда кобальта, на ней имеется характерный спад как, например, в растворах цистеина и  $\text{CO}^{2+}$ . Если комплекс  $\text{Co}^{2+}$  образован серой и находящейся в молекуле  $-\text{NH}_2$ - или  $-\text{NH}$ -группой, то вызываемая им волна несколько ниже, на ней вместо характерного спада наблюдается нечто вроде площадки предельного тока. Если в органических молекулах другие группы, помимо  $-\text{SH}$  или  $-\text{SS}$ - отсутствуют, то при полярографировании их в аммиачнокобальтовых растворах наблюдается лишь подъем волны перед разрядом фона без четкой площадки предельного тока.

Очень интересны наблюдения Стеванчевича <sup>145</sup>, исследовавшего каталитическую активность хиноксалин-2,3-дитиола в растворах солей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Из его данных следует, что каталитическая волна в растворах соли никеля значительно ниже, чем в растворах кобальта, и расположена при менее отрицательных потенциалах. Если считать, что адсорбируемость комплексов хиноксалиндитиола с ионами никеля и кобальта приблизительно одинакова, то наблюдаемое различие каталитических волн можно объяснить, по-видимому, более высоким значением  $pK_A$  комплекса с  $\text{Co}^{2+}$ , чем с  $\text{Ni}^{2+}$ .

Торопова и Елизарова <sup>146</sup> показали, что каталитической активностью обладают комплексы серусодержащих соединений не только с  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , но и с  $\text{Fe}^{2+}$ . Введение в полярографируемый раствор ионов металлов, связывающих тиолы в комплекс прочнее, чем  $\text{Ni}^{2+}$ , приводит к уменьшению высоты каталитической волны водорода <sup>146-148</sup>.

Интересно, что зависимость каталитической волны от  $pK_A$  катализатора может быть использована для приближенной оценки неизвестных величин  $pK_A$  каталитически активных веществ <sup>149</sup>.

В случае катализаторов, обладающих различной поверхностной активностью, при переходе к веществам с большей адсорбируемостью высота каталитической волны повышается <sup>130, 131</sup>. Поверхностные волны очень чувствительны к тонкому изменению структуры катализатора. Зуман <sup>150</sup> нашел, например, что вторая волна на полярограммах эритро-фенилцистеина в аммиачном растворе  $\text{CoCl}_2$  почти вдвое выше, чем трео-изомера.

## 5. Каталитически активные органические соединения

Каталитическая активность органических катализаторов обусловлена способностью катализаторов присоединять протон с образованием ониевых соединений. Поэтому каталитические волны наблюда-

ются в растворах аминов (но не тетразамещенных!), тиолов и сульфидов, фосфинов<sup>92</sup>, арсинов<sup>151–154</sup>. Недавно Кноблох<sup>15, 155</sup> подробно исследовал каталитические волны водорода, вызываемые оксониевыми соединениями — производными хромона. Каталитическое выделение водорода в присутствии оксониевых катализаторов — продуктов электрохимического восстановления ненасыщенных дикетонов с карбометоксильными группами наблюдала Риволова<sup>156</sup>. Жданов и Полиевктов<sup>157</sup> описали каталитические волны, вызываемые дифенилциклогепеноном в кислых растворах.

## VII. О НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ТЕОРИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ВОЛН ВОДОРОДА

Для объяснения природы и механизма возникновения каталитических волн водорода было предложено несколько теорий и схем, отличных от рассмотренной выше. Рассмотрим коротко эти теории и схемы.

Одна из первых теорий была предложена Брдичкой для объяснения механизма каталитических волн в растворе серусодержащих соединений. Согласно Брдичке, на электроде происходит отщепление водорода от SH-группы тиола с последующей протонизацией аниона RS<sup>-</sup> под действием кислот. Кратко эта теория была уже разобрана в разделе V. Взгляды Брдички хорошо известны, изложение их можно найти почти во всех пособиях по полярографии. Поэтому здесь нет необходимости приводить их более подробно. Следует лишь отметить, что теория Брдички неприложима к каталитическим волнам, вызываемым азотсодержащими органическими основаниями.

Киркпатрик<sup>11</sup>, изучивший каталитическое выделение водорода под действием большого числа различных алкалоидов, полагал, что каталитическое действие заключается в принятии алкалоидом электрона с электрода и передаче его иону водорода в растворе. По мнению Киркпатрика, каталитическая активность алкалоида тем выше, чем больше его «электронная емкость», т. е. способность принимать электроны с катода.

Кноблох<sup>14</sup> перенес схему Брдички на каталитические волны, вызываемые гетероциклическими и ароматическими аминами. Так же как и Брдичка, Кноблох считал, что катализатор ускоряет молизацию выделившегося на катоде атома водорода и снижает тем самым перенапряжение водорода (в соответствии с теорией водородного перенапряжения Гейровского<sup>158</sup>). В своей более поздней работе<sup>15</sup> Кноблох пользуется уже схемой возникновения каталитических волн, предложенной Штакельбергом и сотрудниками<sup>17–19</sup>.

Схема Штакельберга наиболее близка к схеме, предложенной автором этой работы. Согласно Штакельбергу<sup>17–19</sup> катализатор действует лишь в адсорбированном на электроде состоянии. Принимая протон, он переходит в электрохимически активную катионную форму, которая необратимо разряжается на электроде, выделяя водород и регенерируя катализатор в его основной форме. Механизм последней стадии процесса, следующей за электрохимическим актом, Штакельберг и сотрудники не рассматривают. Схема Штакельберга, таким образом, если отвлечься от последней стадии, соответствует частному случаю необратимых поверхностных волн в схеме Майрановского. Схема Штакельберга не охватывает всех наблюдаемых фактов, ибо, как было показано в предыдущих разделах, наряду с поверхностными необратимыми волнами, имеются также каталитические процессы, где реакция протонизации протекает в приэлектродном объеме (т. е. без адсорбции

катализатора — обязательного требования теории Штакельберга), и переход электрона на протонированную частицу катализатора может происходить со столь высокой скоростью, что электрохимическая стадия приобретает обратимый характер.

По-видимому, ошибочно мнение Штакельберга и его сотрудников о том, что катализатор может протонироваться только ионами гидроксония. Действие же других кислот, находящихся в растворе, проявляется, по их мнению, только после диссоциации этих кислот и образования ионов гидроксония:



На основе этих представлений Штакельберг и сотрудники<sup>159-161</sup> пытались даже из величин каталитических токов в растворах кислот НА (а на основании метода Рюйчи<sup>162</sup> — также из кинетических токов, ограниченных скоростью протонизации) определить константы скорости диссоциации кислот НА. В действительности же, изучавшиеся ими процессы были ограничены главным образом кинетикой непосредственного взаимодействия НА с В (см., например,<sup>33, 34, 82, 163-165</sup>).

Так, диссоциация воды на ионы  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  ( $k = 2 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup><sup>166</sup>) — непременное условие теории Штакельберга — никак не может обеспечить по своей скорости наблюдаемую в небуферных растворах величину каталитического тока, отвечающего, как было показано, скорости протонизации катализатора под действием воды (для пиридина, например,  $k_1 = 5,5$  л/моль·сек).

Если бы протонизация катализатора под действием недиссоциированных кислот типа НА протекала через стадию их предварительной диссоциации, то не наблюдались бы стерические препятствия при протонизации *α*-николина и *α,α'*-лутидина под действием недиссоциированной борной кислоты и веронала<sup>63</sup>, ибо такие препятствия отсутствуют при протонизации этих соединений водой и ионами гидроксония<sup>141</sup>.

В заключение краткого обзора теорий каталитических волн следует остановиться на остроумном объяснении более легкого разряда катионов катализатора по сравнению с выделением ионов водорода, предложенном Фрумкиным<sup>28, 167</sup>. Фрумкин ограничивает рассмотрение условиями, когда наиболее медленной стадией каталитического процесса является собственно электрохимическая реакция, а катализатор существует и в растворе и в адсорбированном состоянии, главным образом в виде электрохимически активного катиона  $\text{BH}^+$  (т. е.  $\sigma \ll 1$ ). Считая, что характер разряда  $\text{BH}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  один и тот же, т. е. коэффициент переноса  $\alpha$  в обоих реакциях одинаков, Фрумкин применяет к константам скорости переноса электрона на  $\text{BH}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  уравнение Бренстеда, связывающее значения констант скорости электродного процесса с константами диссоциации разряжающихся кислот. Удается показать, что для более быстрого разряда  $\text{BH}^+$  по сравнению с разрядом  $\text{H}_3\text{O}^+$  в том же растворе, необходимо, чтобы  $\text{BH}^+$  было катионом и обладало заметной специфической адсорбируемостью. В этом, и только в этом, случае влияние строения двойного электрического слоя проявляется таким образом, что облегчает разряд  $\text{BH}^+$  значительно сильнее, чем разряд  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В этой теории, однако, принимается, что продуктом электрохимической реакции является адсорбированный атом водорода, а не радикал  $\text{BH}$ . Поэтому она, в частности, не в состоянии объяснить появление обратимых каталитических волн. Теория

эта непригодная также для случаев, когда  $\delta \gg 1$ , т. е. когда катализатор присутствует главным образом в своей основной (непротонированной) форме.

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Herles, A. Vančura, Bull. intern. Acad. Sci. Boheme, 1932, № 42, 1.
2. J. Heyrovský, J. Babíčka, Coll. Czech. Chem. Comm., 2, 370 (1930); Chem. News, 141, 369 (1930).
3. R. Brdička, Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 112, 148 (1933).
4. J. Pech, Там же, 6, 190 (1934).
5. R. Brdička, Ztschr. Phys. Chem., Sonderheft, 1958, 165.
6. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Гостеххимиздат, М., 1948.
7. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959.
8. И. Д. Иванов, Полярография белков, энзимов и аминокислот, Изд. АН СССР, М., 1961.
9. R. Brdička, Research, 1, 25, (1947).
10. M. Březina, P. Zuman, Polarography in Medicine Biochemistry and Pharmacy, Intersci. Publ., N. Y., 1958.
11. H. F. W. Kirkpatrick, Quart. Journ. Pharm. Pharmac., 18, 245, 338 (1945); 19, 8, 127, 526 (1946); 20, 87 (1947).
12. А. Г. Стромберг, ЖФХ, 20, 409 (1946).
13. А. Г. Стромберг, А. И. Зелянская, ЖОХ, 15, 303 (1945).
14. E. Knobloch, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 407 (1947).
15. E. Knobloch, Там же, 25, 3330 (1960).
16. J. Káta, I. Drabek, Там же, 20, 209 (1955).
17. M. von Stackelberg, H. Fassbender, Ztschr. Elektrochem., 62, 834 (1958).
18. M. von Stackelberg, W. Hans, W. Jensch, Там же, 62, 839 (1958).
19. M. von Stackelberg, H. W. Nürnberg, Rev. Polarogr. (Japan), 6, 27 (1958).
20. H. W. Nürnberg, Advances in Polarography, Pergamon Press, 1960, стр. 694.
21. W. Lamprecht, S. Guðbjartnason, H. Katzlmeyer, Ztschr. physiol. Chem., 322, 52 (1960).
22. R. Brdička, Bull. intern. Acad. Sci. Boheme, 1 (1936); Coll. Czech. Chem. Comm., 11, 614 (1939).
23. J. Klumprag, Coll. Czech. Chem. Comm., 13, 11 (1948).
24. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 615.
25. С. Г. Майрановский, Там же, 805 (1953).
26. С. Г. Майрановский, Я. Коутецкий, В. Гануш. ЖФХ., 37, 18 (1963).
27. С. Г. Майрановский, ДАН, 114, 1272 (1957).
28. А. Н. Фрумкин, Е. П. Андреева, Там же, 90, 417 (1953).
29. E. Forgnasari, G. Giacometti, G. Rigatti, Advances in Polarography, Pergamon Press, 1960, стр. 895.
30. G. Rigatti, Там же, стр. 904.
31. S. G. Mairanovskii, J. Electroanalyst. Chem., 4, 166 (1962).
32. R. Brdička, K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 138 (1947).
33. R. Brdička, Там же, 12, 212 (1947).
34. E. G. Clair, K. Wiesner, Nature, 165, 202 (1950).
35. В. Гануш, Р. Брдиčка, Химия, 1, 28 (1951); Chem. Listy, 44, 291 (1950).
36. J. Volke, V. Volková, Chem. listy, 49, 490 (1955).
37. Y. Nagata, I. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 290 (1954).
38. I. Volke, V. Volkova, Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1777 (1957).
39. A. Ryvolová, V. Напиš, Там же, 21, 853 (1956).
40. E. Gergely, T. Iredale, J. Chem. Soc., 1953, 3226.
41. M. Finkelstein, R. C. Petersen, S. D. Ross, J. Am. Chem. Soc., 81, 2361 (1959).
42. S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, Там же, 82, 1582 (1960).
43. L. Robert, R. Goldstein, J. Polonovski, Mikrochim. acta, 1959, 318.
44. E. L. Colichman, Anal. chem., 26, 1204 (1954).
45. E. L. Colichman, D. L. Love, J. Org. Chem., 18, 40 (1953).
46. B. Emmert, Ber., 42, 1507 (1909).
47. Р. Томпкинсцит. по S. Wawzonek, Anal. Chem., 21, 64 (1949).
48. С. Г. Майрановский, ДАН, 110, 593 (1956).
49. С. Г. Майрановский, Труды 4 совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 223.
50. С. Г. Майрановский, Н. В. Барашкова, Ф. Д. Алашев, ЖФХ, 35, 435 (1961).
51. Я. Коутецкий, В. Гануш, С. Г. Майрановский, Там же, 34, 651 (1960).

52. R. Brička, K. Wiesner, *Naturwiss.*, **31**, 247 (1943).
53. K. Wiesner, *Ztschr. Elektrochem.*, **49**, 164 (1943).
54. V. Napiš, *Chem. Zvesti*, **8**, 702 (1954).
55. В. Гануш, С. Г. Майрановский, Я. Коутецкий, *ЖФХ*, **36**, 2010 (1962).
56. С. Г. Майрановский, Я. Коутецкий, В. Гануш, *Там же*, **36**, 2621 (1962).
57. С. Г. Майрановский, *Там же*, **33**, 691 (1959).
58. E. Colichman, R. O'Donovan, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3588 (1954).
59. Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 577.
60. В. С. Southworth, R. Ostergouping, K. D. Fleisher, F. C. Nachod, *Analyt. Chem.*, **33**, 208 (1961).
61. С. Г. Майрановский, *ДАН*, **132**, 1352 (1960).
62. С. Г. Майрановский, *Там же*, **142**, 1120 (1962).
63. С. Г. Майрановский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 784.
64. Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, Л. Д. Клюкина, *Там же*, **1961**, 1352.
65. С. Г. Майрановский, *ДАН*, **142**, 1327 (1962).
66. С. Г. Майрановский, Л. И. Лищета, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 227.
67. С. Г. Майрановский, В. М. Беликов, Ц. Б. Корчемная, С. С. Новиков, *Там же*, **1962**, 523.
68. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, М., 1952.
69. A. Fyrmkin, *Ztschr. Phys. Chem. (A)*, **164**, 121 (1933).
70. A. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, **24**, 244 (1950).
71. Z. Grabowski, E. Bartel, *Roczn. Chem.*, **34**, 611 (1960).
72. H. Matsuda, *J. Phys. Chem.*, **64**, 336 (1960).
73. L. Gierst, H. Hirwitz, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 36 (1960).
74. H. Hirwitz, *Там же*, **65**, 178 (1961).
75. С. Г. Майрановский, Л. Д. Клюкина, А. Н. Фрумкин, *ДАН*, **141**, 147 (1961).
76. В. Г. Левич, Б. И. Хайкин, С. Г. Майрановский *ДАН*, **145**, 605 (1962).
77. А. И. Шатенштейн, *Теория кислот и оснований*, Госхимиздат, 1949, стр. 183.
78. Т. А. Крюкова, *Зав. лаб.*, **14**, 511, 639 (1948).
79. Т. А. Крюкова, *ЖФХ*, **21**, 365 (1947).
80. С. Г. Майрановский, *Там же*, **36**, 389 (1962).
81. С. Г. Майрановский, *ДАН*, **133**, 162 (1960).
82. С. Г. Майрановский, Л. И. Лищета, **25**, 3025 (1960).
83. С. Г. Майрановский, *ДАН*, **120**, 1294 (1958).
84. P. Delahay, C. Fike, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2628 (1958).
85. P. Delahay, I. Tschetepberg, *Там же*, **79**, 2355 (1957).
86. А. Н. Фрумкин, *Труды Хим. ин-та им. Карпова*, 1926, вып. 5, 3.
87. J. Butler, *Proc. Roy. Soc. A*, **122**, 399 (1929).
88. G. Gouy, *Ann. chim. phys.*, [7], **29**, 145 (1903).
89. G. Gouy, *Там же*, [8], **9**, 116, 75 (1906).
90. С. Г. Майрановский, Л. И. Лищета, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1984.
91. V. Vojíř, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 629 (1953).
92. V. Vojíř, *Там же*, **26**, 289 (1961).
93. С. Г. Майрановский, Э. Ф. Майрановская, *Изв. ОХН*, **1961**, 922.
94. H. Sunahara, D. N. Ward, A. C. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6017 (1960).
95. M. Shinagawa, H. Nezu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 272 (1960).
96. M. Shinagawa, H. Imai, H. Nezu, *Там же*, **34**, 445 (1961).
97. М. А. Лошкарев, *ДАН*, **72**, 729 (1950).
98. М. К. Поляевкто, С. Г. Майрановский, *Тезисы докладов на 4 совещании по электрохимии органических соединений*, М., 1962, стр. 17.
99. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, *ДАН*, **115**, 751 (1957).
100. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, А. Н. Фрумкин, *Там же*, **121**, 129 (1958).
101. М. К. Поляевкто, С. Г. Майрановский, См.<sup>98</sup>.
102. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, *ДАН*, **145**, 1324 (1962).
103. Г. А. Тедорадзе, А. Б. Эршлер, С. Г. Майрановский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 235.
104. F. Ender, E. Moisag, K. Schäfer, H.-J. Teuber, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 349 (1959).
105. С. Г. Майрановский, *ЖФХ*, **37**, 451 (1963).
106. E. Pungor, Gy. Farsang, *Acta chim. Acad. Hung.*, **25**, 293 (1960).
107. E. Pungor, Gy. Farsang, *Ann. Univ. Sci. Budapest., Sec. chim.*, **2**, 299 (1960).
108. E. Pungor, Gy. Farsang, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 175 (1961).
109. E. Pungor, Gy. Farsang, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 291 (1961).

110. V. Volková, Advances in Polarography, Pergamon Press, 1960, стр. 840.
111. V. Volková, Nature, **185**, 743 (1960).
112. Н. А. Измайлова, В. Д. Безуглый, Труды комиссии по аналитической химии, АН СССР, 1952, IV (VII), 29.
113. E. Coufalik, F. Šantavý, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 457 (1954).
114. G. Ноги, Р. Зуман, Там же, **25**, 3401 (1960).
115. H. Wagner, H. Berg, J. Electroanalyt. Chem., **1**, 61 (1959/60).
116. К. Швабе, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 170.
117. K. Schwabe, Ztschr. phys. chem., Sonderheft, 1958, стр. 289.
118. V. Trkal, Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 945 (1956).
119. H. Sunahara, D. H. Ward, A. C. Griffin, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6023 (1960).
120. H. Sunahara, Rev. Polarogr. (Japan), **9**, 165 (1961).
121. H. Sunahara, Там же, **9**, 2 (1961).
122. H. Sunahara, Там же, **9**, 233 (1961).
123. M. Březina, Advances in Polarography, Pergamon Press, 1960, стр. 933.
124. V. Kalous, Там же, стр. 924.
125. M. Shinagawa, H. Nezu, H. Sunahara, F. Nakashima, H. Okashita, T. Yamada, Там же, стр. 1142.
126. R. Brdička, Nature, **139**, 330, 1020 (1937).
127. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, **87**, 805 (1952).
128. M. Březina, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 4031 (1959).
129. V. Chmelar, J. Nosek, Там же, **24**, 3084 (1959).
130. И. Д. Иванов, ДАН, **138**, 952 (1961).
131. M. Ito, J. Electroch. Soc. Japan, **27**, 78 (1959).
132. A. Basiński, M. Kuik, J. Geynowa, Roczn. Chem., **36**, 1889 (1962).
133. J. Říha, Electrochim. acta, **6**, 75 (1962).
134. K. Marha, Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 153 (1957).
135. O. Jírovec, K. Wenig (цит. по <sup>10</sup>).
136. M. Shinagawa, H. Nezu, T. Yamada, Rev. Polarography. Japan, **10**, 163 (1962).
137. A. Kočent, Naturwiss., **45**, 628 (1958).
138. M. Shikata, I. Tachi, Coll. Czech. Chem. Comm., **10**, 368 (1938).
139. M. Strier, J. Cavagnol, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1565 (1958).
140. H. C. Brown, R. R. Holmes, Там же, **77**, 1727 (1955).
141. H. C. Brown, D. Gintis, L. Domash, Там же, **78**, 5387 (1956).
142. В. А. Пальм, Усп. химии, **30**, 1069 (1961).
143. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 3225 (1960).
144. P. Zuman, M. Kuik, Naturwiss., **45**, 541 (1958).
145. D. B. Stevančević, Bull. Inst. Nucl. Sci., **9**, 57 (1959).
146. В. Ф. Торопова, Г. Л. Елизарова, Материалы 2-го совещ. по полярографии, Казань, 1962, стр. 134.
147. В. Ф. Торопова, Г. Л. Елизарова, Там же, стр. 133.
148. В. Ф. Торопова, Г. Л. Велькес, Ж. аналит. химии, **27**, 282 (1962).
149. E. Rupogor, E. Rokosinyi-Hollós, Acta chim. Acad. Scient. Hung. **22**, 69 (1960).
150. P. Zuman, Chem. listy, **52**, 1349 (1958).
151. Н. Я. Хлопин, ЖХХ, **18**, 364, 1019 (1948).
152. Н. Я. Хлопин, Н. А. Рафалович, Г. П. Аксенова, Ж. аналит. химии, **3**, 16, (1948).
153. Н. Я. Хлопин, Н. А. Рафалович, Г. П. Аксенова, ЖХХ, **18**, 1009 (1948).
154. А. Трифонов, Н. Еленкова, Изв. Хим. ин-та Болгарск. АН **4**, 35 (1956).
155. E. Klobloch, Advances in Polarography, Pergamon Press, 1960, стр. 875.
156. A. Ryvolová, Chem. listy, **50**, 1918 (1956).
157. С. И. Жданов, М. К. Полянктов, ЖХХ, **31**, 3870 (1961).
158. J. Heyrovský, Polarographie, Springer Verl., Wien, 1941.
159. H. W. Nürnberg, Advances in polarography, Pergamon Press, стр. 394 (1960).
160. H. W. Nürnberg, G. van Riesenbeck, M. von Stackelberg, Ztschr. Elektrochem., **64**, 130 (1960).
161. H. W. Nürnberg, G. van Riesenbeck, M. von Stackelberg, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 126 (1961).
162. P. Rüetschi, Ztschr. physik. Chem., **5**, 323, (1955).
163. W. Kemula, Z. Grabowski, E. Bartel, Roczn. Chem., **33**, 1125 (1959).
164. K. Wiesner, M. Whistley, J. Los, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4858 (1954).
165. P. H. Given, P. E. Peover, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 3195 (1960).
166. M. Eigen, Disc. Faraday Soc., **17**, 194 (1954).
167. A. Frumkin, Adv. in Electrochem. a. Electrochem. Eng., Intersci. Publ., 1961, vol. 1, 65