

С. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, И. А. ПАЛАНУЕР

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ КОСВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОЛЯ ЭЛЕКТРОДА НА КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ В ПРИЭЛЕКТРОДНОМ СЛОЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 21 IV 1975)

При рассмотрении кинетики электродных процессов с приэлектродной реакцией протонизации необходимо учитывать изменение констант диссоциации кислот — доноров протонов — под действием поля электрода (второй эффект Вина — см., например, ⁽¹⁾). В работах ⁽²⁾ показано, как, исходя из кинетических токов или каталитических волн водорода, можно оценить влияние поля электрода на константу диссоциации слабой незаряженной кислоты (H_3BO_3) в приэлектродном слое. В настоящем сообщении предложен другой косвенный полярографический метод оценки величины pK_A незаряженной кислоты вблизи поверхности электрода.

В этом методе величина рН буферного раствора, составленного из изучаемой кислоты H_3BO_3 и ее соли, сопоставляется с известной величиной pK_A^s катионной кислоты, адсорбированной на поверхности электрода или находящейся в приэлектродном слое (в последнем случае — с pK_A). В случае однозарядных катионных кислот эффект Вина не проявляется и для некоторых из них — для ионов пиридиния и его гомологов — оценены ⁽³⁾ значения pK_A^s . В кислом растворе такая кислота в приэлектродном слое находится в протонированной катионной форме BH^+ , снижая абсолютную величину отрицательного ψ_1 -потенциала, т. е. величину падения потенциала в растворе за плоскостью максимального приближения ионов к поверхности электрода ⁽⁴⁾. По мере подщелачивания раствора доля протонированных частиц кислоты уменьшается, при этом уменьшается и изменение ψ_1 по сравнению с раствором, не содержащим такой кислоты. В щелочной среде вся кислота переходит в незаряженную, непротонированную форму В, которая почти не оказывает влияния на ψ_1 -потенциал. Таким образом, при повышении рН раствора происходит изменение ψ_1 -потенциала по S-образной кривой, напоминающей кривую титрования, причем середина этой кривой отвечает состоянию, при котором количество катионной формы в приэлектродном слое отвечает половине ее количества в кислом растворе кислоты.

Если адсорбируемость обеих форм кислоты была бы одинаковой, то величина рН в середине S-образной кривой (pH^0) отвечала бы точно pK_A^s этой кислоты. Однако адсорбируемость отдельных форм различна и по-разному зависит от потенциала, поэтому истинному значению pK_A^s при данном потенциале отвечает точка на S-образной кривой, где количества адсорбированных на электроде форм В и BH^+ одинаковы. Нахождение адсорбируемости обеих форм при разных потенциалах представляет собой довольно трудоемкую задачу ⁽⁵⁾, поэтому точное нахождение величины рН, отвечающей pK_A^s адсорбированной кислоты, затруднительно. Однако, принимая во внимание не очень большую разницу в адсорбируемости обеих форм ⁽⁵⁾, приближенно можно считать, что рН середины S-образной кривой изменения ψ_1 -потенциала, т. е. pH^0 , отвечает pK_A^s кислоты. Подобное же предположение было сделано при оценке величин pK_A^s катионных кислот ⁽³⁾.

Чтобы проследить за изменением величины ψ_1 с рН раствора, в него вводился незаряженный деполяризатор, который восстанавливается на электроде необратимо и без потребления протонов в потенциалоопределяющей стадии. Изменение $E_{1/2}$ волны восстановления такого деполяризатора при изменении рН раствора должно отражать изменение ψ_1 -потенциала (⁴).

На рис. 1 и 2 представлена зависимость $E_{1/2}$ волн восстановления таких деполяризаторов (диэтилового эфира фумаровой кислоты — ДЭФК, 1,2-дибромэтана — ДБЭ, фенилвинилсульфона — ФВС и 1,2-дибром-1,1,2-трифторэтана — ДБТФЭ) от рН боратного буферного раствора с добавлением КОН или CH_3COOH при постоянной концентрации ионов калия

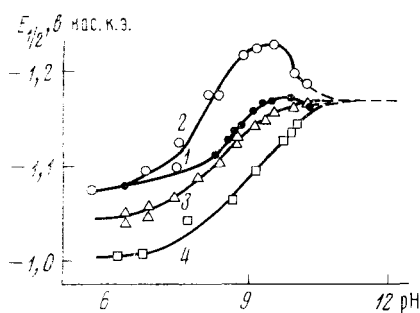


Рис. 1

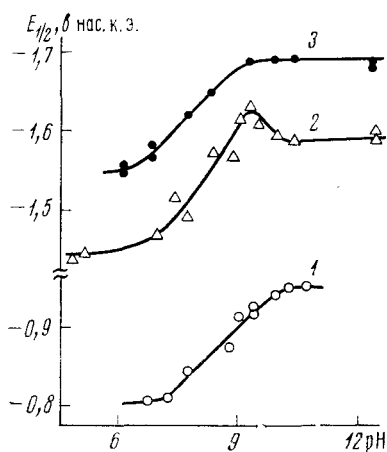


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $E_{1/2}$ волн восстановления диэтилового эфира фумаровой кислоты (1,0 мМ для 1, 3, 4 и 2,2 мМ для 2) от рН боратного буферного раствора в присутствии 2 мМ пиридина (1 и 2), 2,6-лутидина (3) и 2,4,6-коллидина (4)

Рис. 2. Зависимость $E_{1/2}$ волн восстановления 1 мМ растворов: трифтордибромэтана (1), дибромэтана (2) и фенилвинилсульфона (3) от рН боратного буферного раствора (с добавлением КОН или CH_3COOH) в присутствии 2 мМ коллидина (1 и 3) и лутидина (2)

0,025 г-экв/л и 10% этанола, влиянием которого на ψ_1 и pK_A мы пренебрегали. Полярограммы снимались при 25° с электродом, имевшим характеристики: $m=0,80$ мг/сек, $t=0,33$ сек (принудительный отрыв капли) в присутствии 2 мМ добавок: пиридина и его метилпроизводных: 2,6-лутидина и 2,4,6-коллидина. Кривые $E_{1/2}$ — рН, как и ожидалось, имеют в общем S-образный характер. Однако на некоторых из них в слабощелочной среде имеется максимум, отвечающий большему, чем это обусловлено только изменением ψ_1 -потенциала, торможению электродного процесса. Сопоставляя кривые 1 и 2 на рис. 1, можно видеть, что это дополнительное торможение резко увеличивается с ростом концентрации деполяризатора. Поэтому логично предположить, что торможение обусловлено заполнением поверхности электрода адсорбированным комплексом, в который входит как деполяризатор (или продукт реакции), так и пиридин и ион пиридиния в определенном соотношении, поскольку при малой (в наших условиях 1 мМ) концентрации деполяризатора это торможение проявляется лишь в сравнительно узком интервале рН. При концентрации ДЭФК около 2 мМ торможение распространяется на широкую область рН (кривая 2 на рис. 1), поэтому в дальнейшем данные кривой 2 рис. 1 во внимание не принимались. При переходе к щелочным растворам дополнительное торможение исчезает. К сожалению, при работе с ДЭФК снять его волны при $pH > 10,25$ не удастся вследствие его быстрого гидролиза в щелочной среде, поэтому правая часть кривых на

рис. 1 проведена штриховой линией в предположении, что в щелочной среде природа добавляемого производного пиридина не влияет на $E_{1/2}$ волны ДЭФК, что подтверждается тенденцией хода кривых (на рис. 1) при увеличении рН.

Величина рН, отвечающая середине кривых изменения $E_{1/2}$ с рН (pH^0), т. е. средней величине между постоянными значениями $E_{1/2}$ в сильнощелочной и кислой областях, как уже отмечалось, приблизительно отвечает pK_A адсорбированной катионной кислоты. Найденные величины pH^0 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Деполаризатор	Добавка	pH^0	$E_{1/2}^0$ в (н.к.в.)	$\Delta E_{1/2}$ мВ	$-\psi_1$ при $E_{1/2}^0$ мВ	pH_s^0	pK_A^s при $E = E_{1/2}^0$	pK_A	$\Delta \text{pK}_{\text{H}_2\text{BO}_3}$
ДЭФК	Пиридин	8,45	-1,22	100	67	7,32	5,15		2,17
	Лутидин	8,35	-1,11	120	65	7,25	6,35		0,90
	Коллидин	8,90	-1,09	170	64	7,82	7,10		0,72
ДБТФЭ	Коллидин	8,60	-0,88	145	55	7,67	6,65		1,02
ДБЭ	Лутидин	7,80	-1,52	145	75	6,53	(7,6)	6,8	0
ФВС	Коллидин	7,75	-1,62	140	77	6,45	(9,0)	7,4	0

Величина рН вблизи отрицательно заряженной поверхности электрода (pH^s) вследствие влияния поля значительно ниже, чем в объеме раствора (³), причем разница между ними зависит от величины ψ_1 :

$$\text{pH}^s = \text{pH} + \psi_1 F / 2,3RT, \quad (1)$$

Можно предположить, что в кислых растворах, когда вблизи электрода или на его поверхности находятся катионы пиридиния или его гомологов, величина ψ_1 -потенциала падает почти до нуля, так что разность потенциалов полувольты восстановления деполаризаторов $\Delta E_{1/2}$ в щелочной и кислой средах должна приблизительно отвечать ψ_1 -потенциалу в щелочной среде, в которой величина ψ_1 -потенциала определяется лишь концентрацией ионов K^+ (0,025 г-экв/л) и потенциалом электрода. Однако рассмотрение данных по $\Delta E_{1/2}$, приведенных в табл. 1 (первые три строки), показывает, что эта величина в присутствии лутидина, а особенно — коллидина, при приблизительно одном и том же потенциале (см. в табл. 1 величины $E_{1/2}^0$, отвечающие pH^0) заметно выше, чем в присутствии пиридина. По-видимому, с увеличением размера и адсорбируемости катиона повышается его способность образовывать «физические комплексы» с органическими молекулами и тем самым облегчать их электровосстановление в большей мере, чем это обусловлено лишь изменением ψ_1 (⁶). Действительно, в 25 мМ растворе NaF при потенциале -0,88в $\psi_1 \approx -110$ мВ (⁷), по-видимому, близка к этому значению и величина ψ в 0,025 М KCl, а изменение $E_{1/2}$ ДБТФЭ при переходе от щелочного к кислому раствору составляет 145 мВ (см. табл. 1), т. е. заметно больше возможного изменения ψ_1 . Поэтому за величины ψ_1 при потенциалах $E_{1/2}^0$ (отвечающих серединам ступеней на кривых рис. 1 и 2) были взяты половины значений ψ_1 , которые найдены по (⁷) для раствора KCl при $E = E_{1/2}^0$, в предположении, что ψ_1 в растворах NaF и KCl почти одинаковы*. Величина ψ_1 и исправленные на разницу в рН (по уравнению (1)) значения pH^{so} приведены в табл. 1.

* При этом исходили из того, что при pH^0 ψ_1 уменьшается наполовину по сравнению со щелочным раствором.

Эти значения в силу сделанных допущений, по-видимому, не свободны от систематической погрешности, однако они правильны по порядку величины; к тому же эта погрешность, очевидно, ничуть не снижает ценности сопоставления этих значений между собой. Сравнение значений pH^{s_0} с pK_A^s катионных кислот (см. табл. 1) показывает, что для одного и того же деполяризатора — ДЭФК — разница между pH^{s_0} и pK_A^s , отвечающая изменению pK_A борной кислоты в поле электрода, максимальна для протонизации борной кислотой пиридина, когда она несколько превышает две единицы. Напомним, что при протонизации адсорбированной хинина и аминотетаникотина в боратных буферных растворах, содержащих 0,072 г-экв ионов калия, pK_A борной кислоты снижается на 3,4 и 3,2 единицы соответственно ⁽²⁾. Хинин адсорбирован плоскостью хинолинового кольца, поэтому можно считать, что расстояние от электрода до центра протонизации — атома азота пиридина, азота пиридиневого кольца аминотетаникотина и азота хинолинового цикла хинина — одинаково. Большее изменение pK_A H_3BO_3 при протонизации двух последних соединений по сравнению с пиридином связано, по-видимому, с тем, что предельный ток каталитических волн водорода, вызываемых этими соединениями, имеет место при более отрицательных потенциалах ($-1,8 \div -1,9$ в), где выше напряженность поля в приэлектродном пространстве. При протонизации анионов адсорбированной α -бромпальмитиновой кислоты в 47% спиртовом растворе pK_A H_3BO_3 уменьшается на 6 единиц ⁽²⁾.

В случае протонизации пиридина и его гомологов при $E=E_{1/2}$ волны ДЭФК (ср. между собой три верхние цифры последнего столбца таблицы) максимальное влияние поля, которое наблюдается при протонизации борной кислотой плоско-адсорбированного пиридина, ослабевает при переходе к лутидину и далее — коллидину, очевидно вследствие удаления их центра протонизации — атома азота — от поверхности электрода. В случае ДБТФЭ, который восстанавливается на ~ 200 мв раньше, так что коллидин, по-видимому, расположен на электроде более «плоско», т. е. под меньшим углом, ΔpK_A H_3BO_3 несколько возрастает.

При потенциалах восстановления ДБЭ и ФВС производные пиридина в условиях наших опытов не адсорбированы специфически, поэтому их величины pK_A^s (изменяющиеся пропорционально квадрату потенциала, отмеренного от точки максимальной адсорбции основной формы В ⁽³⁾) найдены экстраполяцией в область отрицательных потенциалов и в табл. 1 приведены в скобках. В этом случае значения pH^{s_0} следует сравнивать с объемными величинами pK_A . При этом pH^{s_0} оказывается ниже значений pK_A лутидина и коллидина, что свидетельствует о том, что их протонизация происходит на расстояниях от электрода, при которых его поле уже не влияет на pK_A H_3BO_3 , а наблюдаемая разность между pH^{s_0} и pK_A указывает на неправильное внесение поправки на ψ ; очевидно, эта поправка из-за удаления от поверхности электрода должна быть меньше, а величина pH_s^0 — ближе к pH^0 .

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М., ИЛ, 1952, стр. 189.
- ² С. Г. Майрановский, А. П. Чурилина, Электрохимия, т. 6, 1679 (1970); т. 6, 1857 (1970).
- ³ С. Г. Майрановский, Ю. К. Гаевский, Электрохимия, т. 11, № 10 (1975).
- ⁴ С. Г. Майрановский, Двойной слой и его эффекты в полярографии, М., «Наука», 1971.
- ⁵ В. Е. Conway, R. G. Barradas, Electrochim. acta, v. 5, 349, 349 (1964).
- ⁶ С. Г. Майрановский, Электрохимия, т. 5, 757 (1969); С. Г. Майрановский, Т. Я. Рубинская, Электрохимия, т. 8, 424 (1972).
- ⁷ C. D. Russell, J. Electroanal. Chem., v. 6, 486 (1963).