

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и И. И. АРЯМОВА

**ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**

После старых классических работ Эльбса и Хабера по электровосстановлению нитробензола мы встречаем лишь редкие случаи глубокой разработки теории электродных процессов.

В настоящей работе мы делаем попытку выяснить механизм одного из катодных процессов, причем ближайшей целью является установление связи между ходом электросинтеза и видом поляризационных кривых, которые, как известно, строятся по изменениям силы тока в зависимости от роста катодных потенциалов. Метод поляризационных кривых уже сыграл большую роль в электрохимии, особенно для электрометаллургических процессов.

Для решения нашей задачи мы решили воспользоваться достаточно изученным с химической точки зрения электросинтезом и сопоставить показания поляризационных кривых с ходом химических превращений. Мы остановились на электровосстановлении щавелевой кислоты.

Основные условия для электросинтеза мы заимствовали из имеющихся литературных данных (1-4).

Проведение синтеза. В дополнение к литературным данным мы сами выполнили ряд синтезов, необходимых для достижения нашей цели.

Восстановление щавелевой кислоты электролитическим способом проводилось на амальгмированном свинцовом катоде в аппаратуре с диафрагмой, обычно принятой для электросинтеза. Состав анолита: 11% H_2SO_4 (в объеме 500 см³). Начальный состав католита: 3,9% H_2SO_4 (объем 200 см³). Водная щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ имела начальную концентрацию 2,5%.

Получающаяся глиоксильная кислота определялась путем введения в пробу католита заданных количеств бисульфита с последующим титрованием иодом бисульфита, не связанного с этой кислотой. Напряжение на электролизере 7,5 V. Сила тока 2 A. Катодная плотность тока 2,35 A/дм².

Глиоксильная кислота появлялась уже в первую минуту электролиза, что можно было показать при помощи индола, с которым она дает в концентрированной серной кислоте малиновое окрашивание (чувствительность реакции 1:1000). Затем количество глиоксильной кислоты нарастало в течение 5 час. и сохранялось почти неизменным при дальнейшем электролизе.

Присутствие гликолевой кислоты, которая в некоторых условиях возникает при электролизе, нами (в условиях нашего синтеза) не было обнаружено при помощи хлорного железа, которое должно давать с нею интенсивное желтое окрашивание. При нагревании католита до 40° и даже до 90° также не было обнаружено гликолевой кислоты.

Изучение катодного процесса методом поляризационных кривых. Были изучены следующие факторы, влияющие на характер катодного процесса: влияние материала катода, влияние температуры (10, 20 и 40°), влияние концентрации щавелевой и серной кислот.

Для определения роли материала катода были получены поляризационные кривые на свинцовом катоде, на амальгмированном свинце, а также на медном, графитовом, никелевом, железном и на катоде из нержавеющей стали.

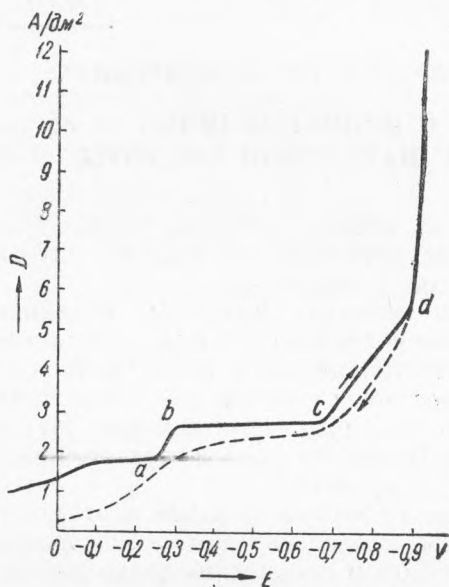


Рис. 1. Поляризационные кривые в электролите: 3,9% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2,5\%$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $t = 9^\circ\text{C}$

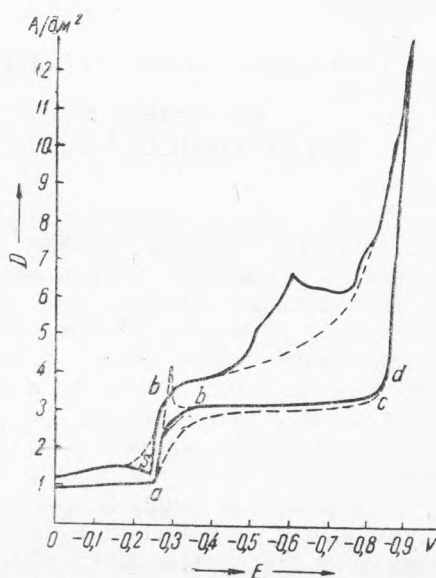


Рис. 2. Поляризационные кривые в электролите: 3,9% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2,5\%$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $t = 40^\circ\text{C}$

1. Изучение поляризационных кривых на свинцовом катоде. Для снятия поляризационных кривых в аппаратуре обычного типа применялся электролит следующего состава: 3,9% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2,5\%$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Ход кривых для свинцовых катодов с резкими изгибами заставляет предполагать существование сложных восстановительных процессов, может быть, совместно с некоторыми химическими реакциями.

При возрастании катодного потенциала до значения $E = 0,3 \text{ V}$ на всех кривых виден довольно значительный скачок плотности тока вверх. Но возрастание плотности тока при этом происходит на коротком промежутке, в дальнейшем наблюдается снова некоторое понижение плотности тока. На некотором участке возрастания катодного потенциала (примерно от 0,3 до 0,7—0,8 V) была замечена неустойчивость формы кривых. Кривые, изображенные сплошными линиями, отмечают наблюдения при повышении катодных потенциалов (прямой ход), а кривые пунктирные соответствуют последовательному понижению потенциалов на абсциссе (обратный ход).

На рис. 1 в начале кривая поднимается более или менее плавно в пределах некоторого разброса величин, а затем, при $E = 0,3 \text{ V}$, дает резкий скачок между точками *a* и *b*, после чего на участке *b—c* кривая идет почти параллельно оси абсцисс; затем идет резкий подъем кривой, несколько осложненный изломом *d*. Выше наблюдается непрерывный подъем кривой без перегибов вплоть до $D_k = 20 \text{ A/dm}^2$; более высоких плотностей тока мы не применяли.

Электролиз при 10° дает картину, принципиально тождественную с той, которая изображена на рис. 1, имеются лишь некоторые отклонения в размерах характерных участков $a-b$, $b-c$ и $c-d$. Пунктирная кривая (обратный ход) дает сильно смазанную картину хода процесса.

Как видно из рис. 2, при 40° картина сильно меняется. На кривой также имеется точка a , но на месте b (рис. 1) при $0,3V$ появляется резкий пик, после которого кривая падает до минимума b и затем плавно поднимается вверх. Возникновение пика, соответствующего некоторой „зоне неустойчивого состояния“, повидимому, необходимо объяснить каким-то резким изменением либо в прикатодном растворе,

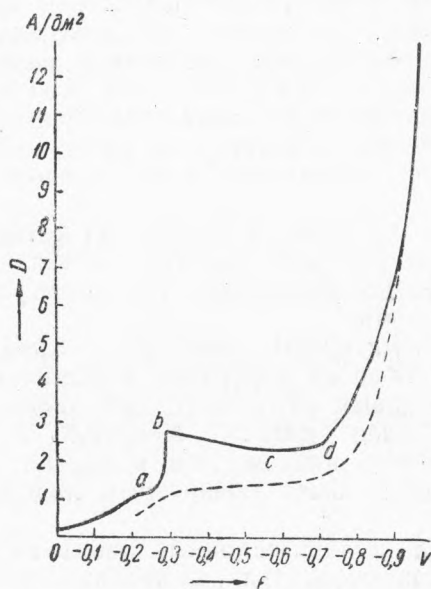


Рис. 3. Поляризационные кривые в электролите: $1,95\% H_2SO_4 + 1,25\% H_2C_2O_4$; $t = 10^\circ C$

либо на поверхности самого свинцового катода, который, будучи перед электролизом отшлифован наждачной бумагой до блеска (обезжиривание чистым бензолом), терял свой блеск в ходе электролиза.

Для решения вопроса о причинах возникновения пика нами были выполнены следующие эксперименты. При возникновении пика катод быстро заменялся новым, блестящим, с помощью которого продолжался дальнейший электролиз. На рис. 3 мы различаем более сложную группу кривых в „зоне неустойчивого состояния“. Особая точка S отмечает, при каких значениях E и D_k (а также силы тока) произошла смена электрода.

Как видно из рис. 3, и после смены электрода ход кривой после $E = 0,3V$ оказывается резко отличным от начального хода ее, что доказывает, что с введением нового катода не произошло какого-либо упрощения основного характера процесса: неустойчивое состояние повторилось. Анализ католита не обнаружил в нем наличия свинца, что указывает на отсутствие каких-либо взаимодействий, связанных с его растворением.

Вероятнее всего, поэтому, что сложная конфигурация кривых возникает в результате появления новых органических веществ в самом растворе; можно было бы предположить, что при более

высокой температуре, т. е. при 40° , появляется гликолевая кислота, т. е. продукт дальнейшего восстановления. Однако качественная реакция с раствором хлорного железа не дала ожидаемой окраски (интенсивное желтое окрашивание). Следовательно, либо гликолевая кислота возникает в количествах более низких, чем это соответствует чувствительности реакции, либо возникает какой-то иной, осложняющий реакцию процесс.

Первичный и главный продукт — глиоксиловая кислота — во всех случаях легко обнаруживалась реакцией на индол уже в первую минуту электролиза при электросинтезе (малиновое окрашивание, чувствительность 1:1000).

При уменьшении концентраций щавелевой или серной кислоты характерные особенности кривых в „зоне неустойчивости *abcd*“ сохранились. Изменились лишь несколько размеры участка *b—c*.

II. Электровосстановление на катодах из других металлов. Между тем как для всех предыдущих опытов применялся для катодов чистый свинец, мы провели эксперименты в электролизере в целях получения поляризационных кривых, используя другие металлы.

В качестве другого примера катода, на котором хорошо осуществляется синтез глиоксиловой кислоты, мы взяли амальгмированный свинец, причем хорошая репутация этого электрода вполне подтвердилась нашими опытами.

На полученных нами кривых тоже обнаруживалась „зона неустойчивости *abcd*“, по общему характеру напоминающая ту, которая возникала для свинцовых катодов, с той лишь разницей, что зона начиналась при более низком $E = -0,05$ V и кончалась при $E = -0,5$ V, т. е. более низком, чем в случае свинцового катода. При $E = -0,05$ V можно было обнаружить индолом следы глиоксиловой кислоты.

Далее мы получили поляризационные кривые на катодах из платины, меди, никеля и нержавеющей стали, на которых глиоксиловой кислоты, по литературным данным и по нашим проверочным опытам, не получается.

Все они резко отличаются от кривых для свинца и его амальгамы, напоминая по своему типу простые кривые, получаемые при определении потенциала выделения водорода и других газов в случае отсутствия деполяризаторов и каких-либо вторичных химических процессов.

Различные эффекты на свинцовом и свинцово-амальгамном электродах, с одной стороны, и на прочих электродах, с другой стороны, возможно, связаны с тем, что перенапряжение ΔE очень велико на первых по сравнению с последними.

Возможно, что по причине высокого ΔE процесс выделения водорода на свинце и ртути сильно затрудняется и катодный процесс выражается для этого случая в некоторой перезарядке или в разряде отдельных полярных групп щавелевой кислоты, в результате чего затем образуется глиоксиловая кислота. Это предположение, однако, еще нуждается в дополнительных доказательствах.

Поступило
20 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Tafel u. G. Friedrichs, Ber., **37**, 3189 (1904). ² E. Baur, Z. Electrochem., **25**, 102 (1919). ³ S. Avery u. B. Dales, **32**, 2237 (1899). ⁴ P. Gerasimenko, Z. Elektrochem., **34**, 128, (1928).