



ИЗУЧЕНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова

Кафедра технологии электрохимических производств химико-технологического
института им. Д. И. Менделеева

Электросинтез в области органических соединений уже давно привлекает к себе внимание исследователей, но пока редко получает практическое применение в соответствующих производствах. Однако ежегодное число публикуемых работ весьма велико. Отличительной чертой многих исследований и особенно новых американских работ является малый интерес, проявляемый к теории, к механизму электродных процессов и даже к подробному выявлению всех продуктов реакции, кроме главных. После старых классических работ Эльбса и Хабера по электровосстановлению нитробензола мы встречаем лишь редкие случаи достаточно глубокой разработки теории электродных процессов.

Наша работа имеет целью отдать дань теории катодного процесса, чтобы установить связь между ходом электросинтеза и видом поляризационных кривых, которые, как известно, строятся по изменениям силы или плотности 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 задались целью воспользоваться достаточно изученным с химической точки зрения электродным процессом и сопоставить показания поляризационных кривых с ходом химических превращений. Для данной цели мы остановились на электровосстановлении щавелевой кислоты.

Электровосстановление щавелевой кислоты применяется в промышленности с целью производства глиоксильной кислоты $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHO}$, используемой для получения ванилина и ванилала — ценных продуктов для парфюмерной и кондитерской промышленности.

В литературе описано несколько методов получения глиоксильной кислоты. Тафель и Фридрихс [1] выполняли восстановление щавелевой кислоты на свинцовом и ртутном катодах и отметили преимущества ртутного катода, на котором получают более высокие выходы глиоксильной кислоты. Восстановление на свинцовом катоде проводилось при температуре 10° при силе тока 4 А, в 50 мл 10% серной кислоты, содержащей 10 г щавелевой кислоты. Выход глиоксильной кислоты первые 30 минут был равен 100% по току, в следующие 30 минут — падал до 50%, затем быстро снижался до 15% и далее продолжал медленно уменьшаться. Аналогичные результаты получали и некоторые другие авторы.

При проведении реакции катодит нагревается током до значительной температуры. Однако при температуре 40° и выше некоторые исследователи находили в катодите гликолевую кислоту — продукт дальнейшего восстановления глиоксильной кислоты. Баур [2] обнаружил в продуктах восстановления формальдегид, образующийся из глиоксаля путем разрыва углеродной цепи. Авери и Далес [3] описывают восстановление щавелевой кислоты на железном катоде в водном растворе; при этом раствор нагревается до кипения и получается гликолевая кислота $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

В производстве глиоксильной кислоты в настоящее время пользуются преимущественно методом со ртутным и свинцово-амальгамным катодами. В нашем Союзе также имеется электрохимическое производство глиоксильной кислоты.

Изучая перенапряжение для водорода на ртутном электроде в растворах различных кислот, взятых в отдельности, Герасименко [4] обнаружил полярографическим

методом явление восстановления чистой щавелевой кислоты на капельном электроде Гейровского.

В связи со своей теорией перенапряжения водорода, он принимает, что ведущим процессом при восстановлении является реакция между гипотетическим отрицательным ионом H^- и комплексом $H^+ (C_2O_4H_2)_4$, существование которого, однако, осталось недоказанным.

Проведение синтеза

Восстановление щавелевой кислоты электролитическим способом проводилось на амальгмированном свинцовом катоде в условиях, близких к принятым в производстве. Электролизером служил химический стакан, емкостью 1,5 л. Анодом являлся свинцовый цилиндр (А) (рис. 1). Анодное пространство отделялось от катодного керамической диафрагмой (Д). Катодом была амальгмированная свинцовая пластинка (К) с площадью 0,85 дм². Катодит перемешивался стеклянной мешалкой (М). Электролизер снаружи охлаж-

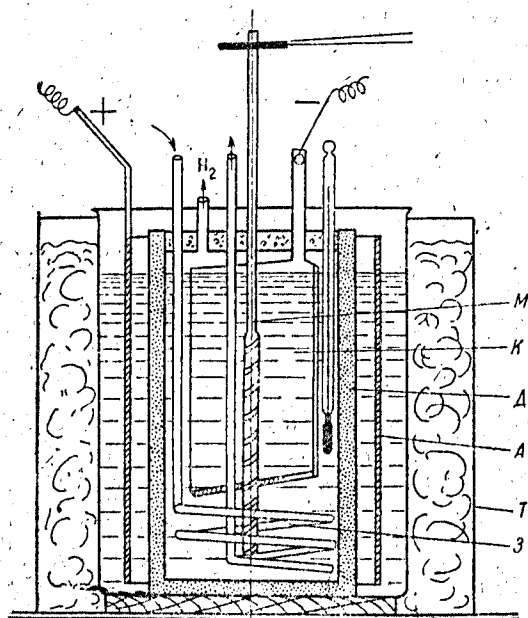


Рис. 1. Схема электролизера для восстановления щавелевой кислоты.

К — катод; А — анод; Д — диафрагма; М — мешалка; Т — термостат; З — змеевик для охлаждения.

дался смесью льда и поваренной соли. Катодит дополнительно охлаждался током холодной воды, пропускаемой через стеклянный змеевик (З), помещенный под катодом. Таким образом, температура катодита поддерживалась 10°, что является наилучшим условием для синтеза.

Состав анолита: 11% H_2SO_4 (в объеме 500 мл). Начальный состав катодита: 3,9% H_2SO_4 (объем 200 мл). Водная щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ имела начальную концентрацию 2,5%. Напряжение на электролизере 7,5 В. Сила тока 2 А. Катодная плотность тока 2,35 А/дм².

Получающаяся глиоксильная кислота определялась путем введения в пробу катодита заданных количеств бисульфита с последующим титрованием иодом бисульфита, не связанного этой кислотой.

В табл. 1 приведены данные о растворимости щавелевой кислоты. Табл. 2 содержит результаты изучения хода изменений катодита со временем при электролизе.

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

ТАБЛИЦА 1

Растворимость щавелевой кислоты в (г/л)

Температура	$C_2H_2O_4$	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
0°	3,6	5,2
10	5,3	8,0
20	10,2	13,9
40	22,8	35,0

1:1000). Затем количество глиоксиловой кислоты нарастало в течение 5 часов и сохранялось почти без перемен при дальнейшем электролизе.

Присутствие гликолевой кислоты, которая в некоторых условиях возникает при электролизе, в условиях нашего синтеза не было обнаружено

ТАБЛИЦА 2

Число часов с начала опыта	Число (мл) католита, взятое для анализа	Число (мл) NaHSO_3 $n = 1.285$	Число (мл) J_a $n = 1.07$	Число (мл и г) возникающей глиоксиловой кислоты	Выход по току глиоксиловой кислоты
1	2	7.71	5.67	2.04 мл 1.48 г	
2	2	5.11	3.10	2.04 мл 1.48 г	
3	2	5.14	2.46	2.679 мл	
4	2	5.14	2.46	2.68 мл	
5	2	5.14	2.15	3.00 мл 2.22 г	8.1%
6	2	5.14	1.5		5.62%
7	2	5.14	1.82	2.36 г	5.45%
8	2	5.14	1.82	2.36 г	

(с помощью 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. Весьма близкие результаты получались на чистом Pb.

Изучение катодного процесса методом поляризационных кривых

Были изучены следующие факторы, влияющие на характер катодного процесса:

- 1) влияние материала катода,
- 2) влияние температуры (10° , 20° и 40°),
- 3) влияние концентрации щавелевой и серной кислот.

Для определения роли материала катода были получены поляризационные кривые на свинцовом катоде, на амальгамированном свинце, а также на медном, графитовом, никелевом, железном электроде и на катоде из нержавеющей стали. Преследуя нашу цель, мы изучили различные электроды, хотя в литературе отмечается применимость лишь чистых свинцовых и свинцовых — амальгамированных, а также ртутных катодов.

а) Изучение поляризационных кривых, полученных на свинцовом катоде

Для снятия поляризационных кривых применялся электролит следующего состава: $3.9\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 2.5\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Катодит перемешивался при помощи пузырьков водорода, равномерно пробулькивающих через раствор. Схема расположения аппаратов для получения кривых представлена на рис. 2.

Ход кривых для свинцовых катодов с резкими изгибами заставляет предполагать существование сложных электровосстановительных процессов, может быть, совместно с некоторыми химическими реакциями. При возрастании катодного потенциала до значения -0.3 V на всех кривых виден довольно значительный скачок плотности тока вверх. Но возрастание плотности тока при этом происходит на коротком отрезке, в дальнейшем наблюдается снова некоторое понижение плотности тока. На некотором участке возрастания катодного

потенциала (примерно от 0.3 V до 0.7—0.8 V) была замечена неустойчивость формы кривых.

Сделаем несколько замечаний об особенностях нижеследующих кривых, которые были выбраны в качестве представителей отдельных групп кривых,

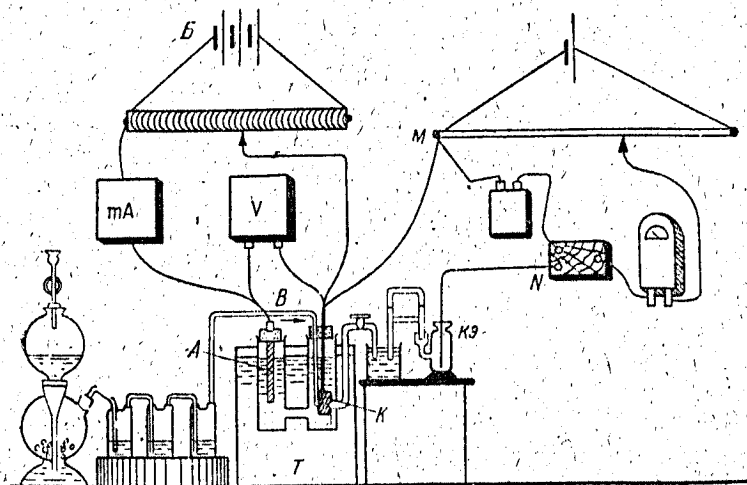


Рис. 2. Схема установки для снятия поляризационных кривых.

К — катод; А — анод (графит); В — трубка, по которой поступает водород для перемешивания катодита; Т — термостат; КЭ — каломельный полужелом (насыщенный); Б — источник постоянного тока; М и N — клеммы потенциометра.

достаточно хорошо повторяющихся и воспроизводимых при одинаковых условиях. Кривые, изображенные сплошными линиями, отмечают наблюдения при повышении катодных потенциалов (прямой ход), а пунктирные кривые соответствуют последовательному понижению потенциалов на абсциссе (обратный ход).

Рис. 3 показывает, что вначале кривая поднимается, более или менее плавно в пределах некоторого разброса величин, а затем при $\epsilon = -0.3$ V дает резкий скачок $i(D_k)$ между точками а и b, после чего мы видим почти параллелизм площадки b—с с абсциссой, а затем резкий подъем кривой, несколько осложненной изломом d.

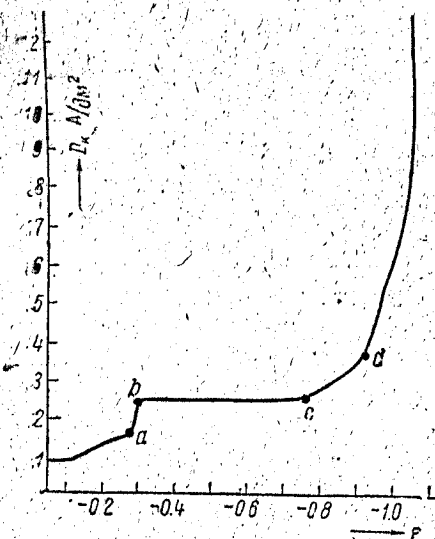


Рис. 3.

Катод — Pb; $t = 18^\circ$. Состав электролита: 3.9% H_2SO_4 + 2.5% $C_2H_5O_4$.

Выше наблюдается непрерывный подъем кривой без перегибов вплоть до $d = 20$ А/дм²; более высоких плотностей тока мы не применяли.

Сплошная кривая рис. 4 характеризует катодный процесс при более низкой температуре ($9-10^\circ$). Она дает картину, принципиально тождественную той, которая изображена на рис. 3, так как на обеих имеются участки, отмеченные буквами а, b, с, d; имеются лишь некоторые отклонения в размерах этих характерных участков. Пунктирная кривая (обратный ход) дает уже сильно смазанную картину хода процесса.

Кривые, изображенные сплошными линиями, отмечают наблюдения при повышении катодных потенциалов (прямой ход), а пунктирные кривые соответствуют последовательному понижению потенциалов на абсциссе (обратный ход).

Согласно рис. 5 картина явлений сильно осложняется при 40°. На кривой также имеется точка *a*, но на месте *b* также при -0.3 V появляется резкий пик, после которого кривая падает до минимума *c* и затем плавно поднимается вверх. Возникновение пика, соответствующего некоторой „зоне неустойчивого состояния“, повидимому, необходимо объяснить каким-то резким изменением либо в прикатодном растворе, либо на поверхности самого свинцового катода, который, будучи перед электролизом отшлифован до блеска наждачной бумагой (обезжиривание бензолом), терял свой блеск в ходе электролиза.

Для решения вопроса были выполнены следующие эксперименты. При возникновении вышеупомянутого пика катод быстро заменялся новым блестящим, с помощью которого продолжался дальнейший электролиз для построения поляризационной кривой: эта кривая изображена на рис. 6, на котором мы различаем более сложную группу кривых в „зоне неустойчивого состояния“. Точка *s* отмечает, при каких ϵ и D_k (а также силах тока) произошла смена электрода.

Согласно рисунку, начиная от этой точки ход кривой I вовсе не похож на начальный вид кривой и показывает, что с введением нового катода не произошло какого-либо изменения основного характера процесса в сторону упрощения кривых: неустойчивое состояние сохранилось. Анализ католита не обнаружил в нем наличия свинца, что указывает на отсутствие таких взаимодействий, которые были бы связаны с его растворением.

Вероятнее всего поэтому то предположение, что сложная конфигурация кривых воз-

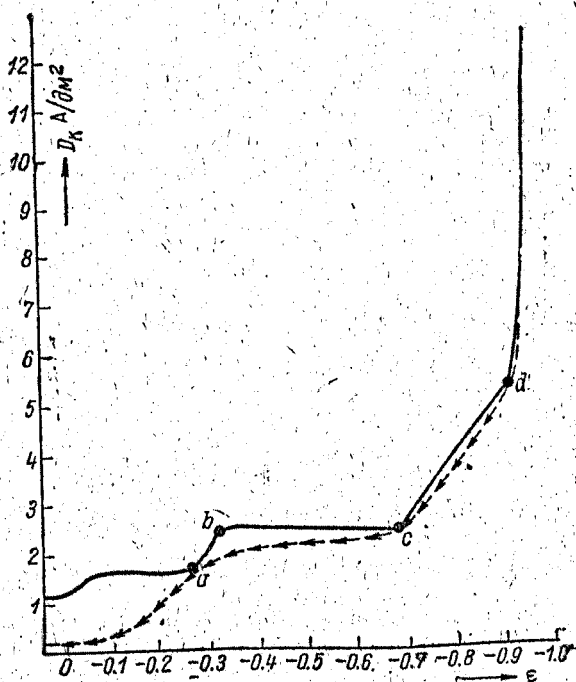


Рис. 4.

Катод — Pb; $t = 9^\circ$. Состав электролита: 3.9% H_2SO_4 + 2.5% $C_2H_2O_4$.

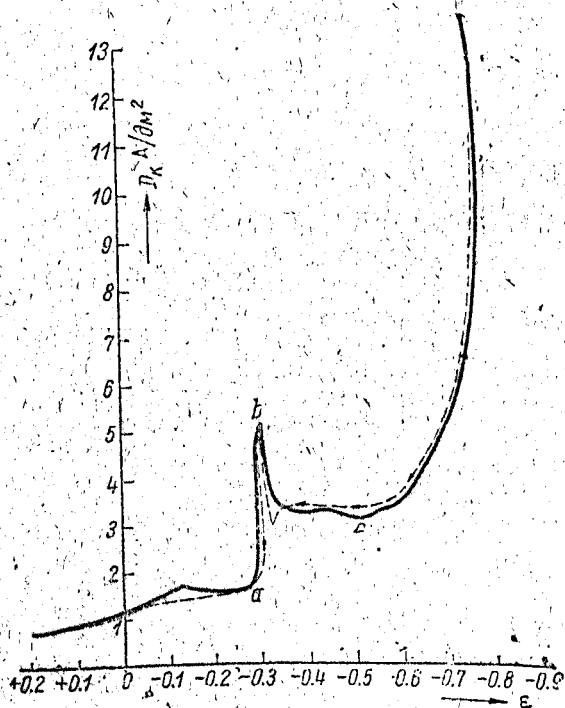


Рис. 5.

Катод — Pb; $t = 40^\circ$. Состав электролита: 3.9% H_2SO_4 + 2.5% $C_2H_2O_4$.

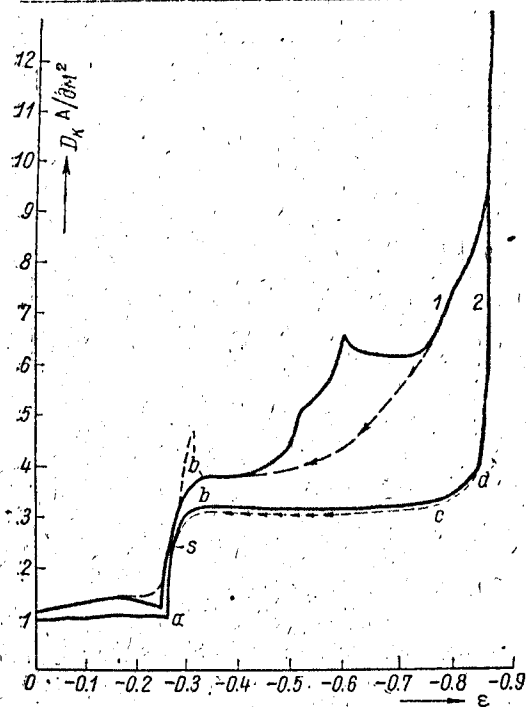


Рис. 6.

Катод — Pb; $t = 40^\circ$. Состав электролита: 3.9% H_2SO_4 + 2.5% $C_2H_2O_4$.

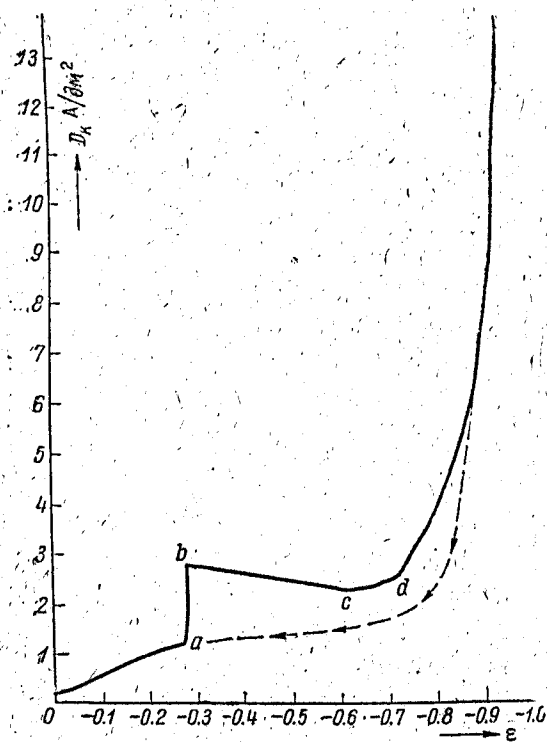


Рис. 7.

Катод — Pb; $t = 10^\circ$. Состав электролита: 1.95% H_2SO_4 + 1.25% $C_2H_2O_4$.

никает в результате появления новых веществ в самом растворе; можно было бы предположить, что при более высокой температуре, т. е. при 40° , возникает гликолевая кислота, т. е. продукт дальнейшего восстановления. Однако качественная реакция с раствором хлорного железа не дала соответствующей окраски (интенсивное желтое окрашивание). Поэтому можно думать, что либо гликолевая кислота возникает в количествах более низких, чем это соответствует чувствительности реакции, либо зарождается какой-то иной, осложняющий процесс.

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

При уменьшении концентраций щавелевой или серной кислоты характерные особенности кривых в „зоне неустойчивости“ *abcd* сохранились. Изменились лишь несколько размеры *b—c*, как это показано на рис. 7.

б) Электровосстановление на катодах из других металлов

Между тем как для всех предыдущих опытов раздела *a*) 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. Амальгмирование выполнялось погружением свинца в раствор закисной азотной ртути с последующим споласкиванием и протиранием чистой тканью.

На полученных нами кривых тоже обнаруживалась „зона неустойчивости“ *abcd*, по общему характеру напоминающая ту, которая возникала для свинцовых катодов (рис. 8), с той лишь разницей, что зона начиналась при более низком $\varepsilon = -0.05$ и кончалась тоже при $\varepsilon = -0.5$, т. е. тоже более низком, чем в случае свинцового катода. При $\varepsilon = -0.05$ уже можно было обнаружить индолем следы глиоксиловой кислоты.

Далее мы получали 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. Соответствующие кривые представлены на рис. 9.

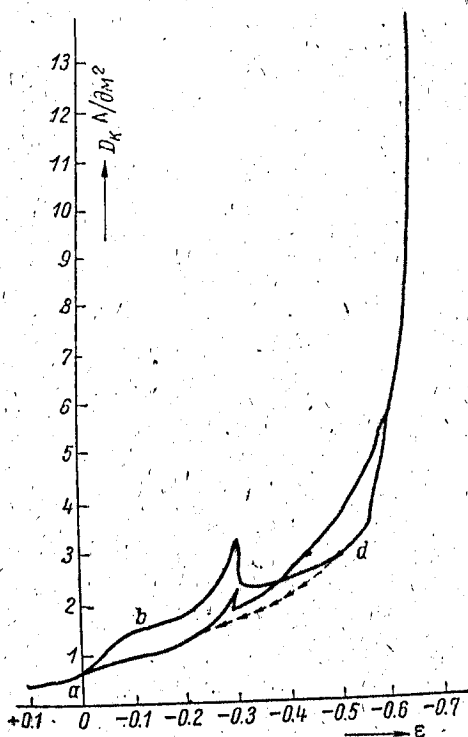


Рис. 8.

Катод — Pb — амальгамированный; $t = 10^\circ$. Состав электролита: 3.9% H_2SO_4 + 2.5% $C_2H_2O_4$.

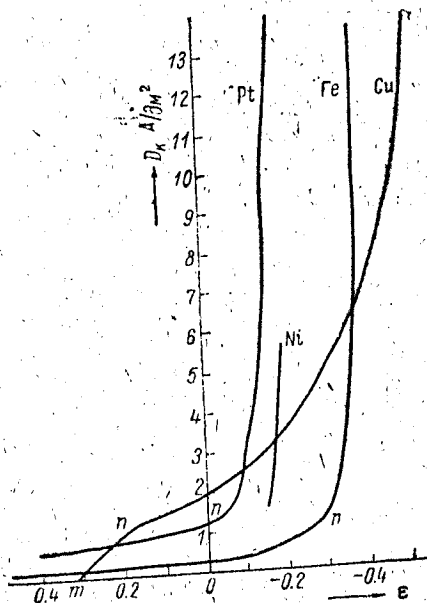


Рис. 9. Влияние материала катода на катодную поляризацию.

$t = 10^\circ$. Состав электролита: 3.9% H_2SO_4 + 2.5% $C_2H_2O_4$.

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 деполаризаторов и каких-либо вторичных химических процессов.

Эти наблюдения вполне гармонируют с тем фактом, что продуктов восстановления на таких катодах не было обнаружено. Правда, на начальных ветвях кривых *m—n* заметны небольшие отклонения от плавного хода, но это можно объяснить влиянием адсорбции на металле каких-либо следов продуктов восстановления, не обнаруживаемых индикаторами.

Различные эффекты на свинцовом и свинцово-амальгамном электродах, с одной стороны, и на прочих электродах, с другой стороны, возможно, связаны с тем, что перенапряжение $\Delta\varepsilon$ очень велико на первых по сравнению с последними. Возможно, что по причине высокого $\Delta\varepsilon$ процесс выделения водорода на свинце и ртути сильно затрудняется, и катодный процесс выражается для этого случая в некоторой перезарядке или разряде отдель-

ных полярных групп щавелевой кислоты, в результате чего образуется глиоксиловая кислота. Это предположение, однако, еще нуждается в дополнительных доказательствах.

Выводы

1. Выполнено экспериментальное исследование в целях изучения хода процесса электровосстановления щавелевой кислоты до глиоксиловой кислоты в электролизере. Изучен ход поляризационных кривых, который также может отражать собой те или иные стадии катодного процесса.

2. Электровосстановление выполнялось главным образом на свинцовых и свинцово-амальгамных катодах при различных концентрациях электролитов (т. е. щавелевой и серной кислот) и при различных температурах.

3. С помощью реактивов индола и хлорного железа делались качественные реакции на глиоксиловую и гликолевые кислоты по мере хода электролиза в электролизере и при получении поляризационных кривых.

4. Установлено, что при условиях появления первых следов глиоксиловой кислоты получается характерное нарушение хода поляризационных кривых при определенных ε и $i(D_k)$ в „зоне неустойчивого состояния“. Наличие данной „зоны“ имело место при всех создаваемых условиях, хотя ее очертания более или менее изменялись в зависимости от последних.

5. В случае применения для того же электросинтеза катодов из платины, меди, никеля, графита и нержавеющей стали не обнаружено никаких продуктов восстановления; выделялся лишь водород. В соответствии с этим поляризационные кривые для платины, меди и стали имели форму, свойственную процессу выделения водорода. Кривая для никеля представляет лишь некоторую среднюю часть кривой для водорода. На графите шли какие-то непредвиденные и нами пока невыясненные процессы, указывавшие на положительные значения всех катодных потенциалов.

6. Установлено соответствие между процессом в электролизере и ходом поляризационных кривых.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ber., 37, 3189 (1904). — [2] Z. Elektroch., 25, 102 и сл. (1919). — [3] Ber., 32, 2237 и сл. (1899). — [4] Z. Elektroch., 34, 128 и сл. (1928).

Поступило в Редакцию
6 марта 1947 г.