

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Н. А. Изгарышев

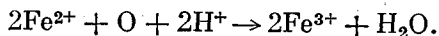
В настоящее время осуществлено много различных процессов электроокисления и электровосстановления, протекающих обычно на нерастворимых электродах. Так, уже более или менее хорошо изучены процессы электроокисления, электровосстановления и электрогидрирования, электрогалогенирования, электророданирования. Сюда же можно отнести некоторые другие электродные процессы, например, получение чистых галогенидов и т. п.

Главное место в этом докладе отводится электроокислению и электровосстановлению и теории этих процессов.

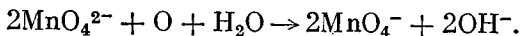
Электроокисление

При ведении электролиза с нерастворимыми анодами в присутствии способных к окислению веществ последние очень часто подвергаются окислению на аноде; механизм электроокисления можно представить себе двояким образом:

1) Можно предполагать, что поскольку все анодные процессы на нерастворимых электродах сопровождаются выделением кислорода, то первичным процессом является разряд кислородсодержащего аниона и выделение кислорода в атомарном состоянии. Атомарный кислород, будучи весьма активным, быстро окисляет самые различные восстановители в водной среде. Так, например, закисное железо окисляется в окисное:

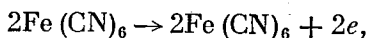
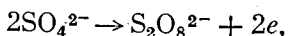
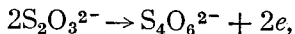


Марганцовистая кислота окисляется в марганцовую:

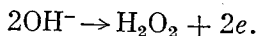


2) Вторая возможность состоит в том, что электроокисление протекает совершенно независимо от посреднической роли кислорода как непосредственная перезарядка ионов, иногда связанная с химическими изменениями группировки атомов и с явлениями полимеризации. Так, например, окисление закиси железа можно представить как непосредственную отдачу электрона $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

Окисление тиосульфата в тетратионат, сульфата в персульфат, ферроцианида в феррицианид и марганцовистой кислоты в марганцовую можно изобразить следующим образом:



Глесстон выдвинул другую гипотезу о механизме анодного окисления, согласно которой первичным процессом разряда на аноде является образование H_2O_2 при разряде ионов гидроксила:



Таким образом, на аноде возникает перекись водорода, которая и осуществляет в дальнейшем анодное окисление. Однако такой механизм электроокисления едва ли имеет общее значение, так как присутствие H_2O_2 при анодных процессах обнаруживается весьма редко.

До настоящего времени, следовательно, нет достаточных оснований признавать во всех случаях необходимость первого, более сложного «химического» пути в случае электроокисления и нет данных, противоречащих представлению о непосредственном электроокислении, т. е. о прямой перезарядке ионов. Более того, как будет показано дальше, есть некоторые данные, заставляющие отдать предпочтение второй точке зрения. Однако при электроокислении гомеополарных веществ — веществ, ионная структура которых маловероятна или, вернее, не очевидна, ещё нет оснований отказываться от представления о кислороде или перекисях как о непосредственных химических окислителях.

Таким образом, можно считать, что при электроокислении играет роль чисто электрохимический процесс отдачи электрона, для отделения которого требуется определенный минимум приложенного напряжения; большое значение имеют также химические перегруппировки, химические реакции, возникающие как следствие передвижения или отдачи электронов.

Электрохимический процесс окисления, как правило, является не единственным при электролизе и всегда сопровождается анодным выделением кислорода. Следовательно, расход электрической энергии распределяется между этими двумя процессами. Преобладание одного из них зависит от величин потенциала окисления вещества и потенциала выделения кислорода, причем преобладать будет тот процесс, который идет более легко, при меньшем потенциале.

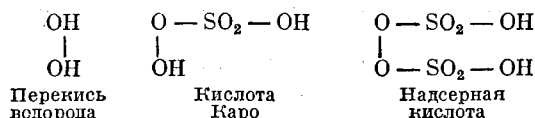
Отсюда следует, что для электроокисления веществ, склонных к окислению путем перегруппировки электронов, совершенно необходимо подобрать такие условия, которые создали бы для выделения кислорода большее перенапряжение и затруднили его образование настолько, насколько это необходимо для того, чтобы процесс электроокисления при помощи электронной перегруппировки сделался бы преобладающим или даже практически единственным. Повышать перенапряжение можно соответствующим подбором материала анода и подготовкой его поверхности, подбором электролита, введением добавок, например, ионов, повышающих перенапряжение, а также выбором подходящей температуры.

На скорость течения химических реакций, тесно связанных с электронным процессом, сильное каталитическое влияние оказывает химическая природа анода.

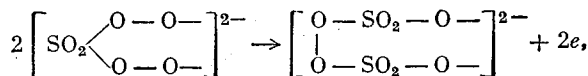
Надсерная кислота и ее соли

Надсерная кислота, образующаяся при электролизе серной кислоты, может рассматриваться как производное соединение перекиси водорода, в которой на место двух атомов водорода введены две группы SO_2 — OH . Перекись водорода легко переходит в кислоту Каро, тоже представляю-

щую собой производное соединения перекиси водорода, у которой один атом водорода замещен группой SO_2OH :



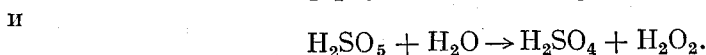
При анодном окислении серной кислоты ее анион SO_4^{2-} окисляется и затем полимеризуется в анион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



причем этот процесс сопровождается рядом осложнений.

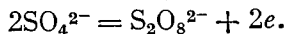
Для получения надсерной кислоты электролиз следует вести при большой плотности тока и в очень крепких растворах H_2SO_4 , чтобы получить в короткое время возможно больше кислоты, и при низкой температуре, во избежание разложения этого нестойкого вещества. Так, при пользовании платиновыми электродами, при анодной плотности тока $D = 0,05 \text{ а/см}^2$ и электролизе раствора, содержащего 1096 г/л серной кислоты, выход по току достигает 60,1%. При $D = 1 \text{ а/см}^2$ и содержании серной кислоты 798 г/л выход по току достигает 78,4%.

Ход электролиза осложняется тем, что при действии воды надсерная кислота переходит в кислоту Каро, а последняя дает с водой перекись водорода:

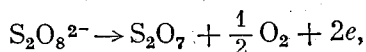


Охлаждение раствора при электролизе и применение очень крепких растворов серной кислоты несколько уменьшают вредное действие этих химических реакций, но не устраняют их, а поэтому электросинтез надсерной кислоты не дает достаточно хороших результатов.

Накопление кислоты Каро в растворе невозможно также потому, что она в результате анодного процесса превращается в серную кислоту. Для окисления иона SO_4^{2-} уже давно была принята схема:



О. А. Есин, изучая процесс образования персульфата аммония из его сульфата в электролизере с диафрагмой и ртутным катодом, также полагал, что анодный процесс заключается в непосредственной перезарядке аниона SO_4^{2-} и что после окисления происходит полимеризация этого аниона в анион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Стремясь выяснить причину недостаточно больших выходов по току для персульфата, О. А. Есин пришел к заключению, что вновь образовавшиеся ионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ принимают участие в анодном процессе:



после чего S_2O_7 разлагается.

Течение анодных процессов в растворах других сульфатов и возможность получения персульфатов других металлов, а также влияние различных катионов на ход процесса оставались до последнего времени неизвестными.

Для того чтобы восполнить этот пробел, Н. А. Изгарышевым, А. А. Петровой и др. были проведены соответствующие исследования. За единицу сравнения влияния катионов принималось количество персульфата в молях, образовавшееся при электролизе в одинаковых условиях в течение 1,5 час., при силе тока в 1 а. При применявшейся объемной плотности тока характер процесса за это время вполне определялся.

Результаты опытов представлены в табл. 1, в которой приведены также величины, характеризующие некоторые особенности катионов изучаемых солей — энергию их гидратации и их радиусы (по Гольдшмидту). Концентрация солей была подобрана таким образом, чтобы исходные вещества и продукты электролиза полностью растворялись в данном объеме воды.

Таблица 1

Катионы	NH_4^+	K^+	Na^+	Li^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Ряд
Энергия гидратации по Берналю и Фаулеру, ккал.	—	92	116	131	495	1149	528	2
Радиусы катионов, А	—	1,33	0,98	0,78	0,78	0,57	0,83	3
Число молей образовавшегося персульфата на 1 а-час в 2,5 н. растворе (1,25 М)	0,0045	0,00256	0,00076	0,002	Следы	0	0	4
То же, в присутствии 1% NH_4F	0,0094	0,0068	0,0027	0,00061	0,00036	Следы	Следь	5
То же, в присутствии 0,2% NH_4F	0,0091	0,0059	0,00038	0,0004	0,00024	Следь	Следь	6
То же, в присутствии 0,2% NaF ($D = 5 \text{ а/см}^2$)	0,0094	0,0072	0,0016	0	0,00029	0	Следы	7

Как видно из табл. 1, наибольшие выходы персульфата на 1 а-час имеют место при электролизе сульфата аммония, т. е. в присутствии ионов NH_4^+ . При выяснении причин такого благоприятного влияния ионов NH_4^+ на синтез персульфата нельзя было провести сравнения с другими катионами ни по величинам их радиусов, ни по энергии их гидратации, так как для ионов NH_4^+ эти величины неизвестны.

При сравнении других катионов чистых сульфатов можно видеть, что ион K^+ , обладающий наибольшим радиусом, способствует наибольшим выходам $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, несмотря на то, что концентрация K_2SO_4 была меньше, чем для других солей, вследствие его сравнительно малой растворимости.

При равных концентрациях других солей выходы уменьшаются по мере уменьшения радиуса r их катионов и величины отношения заряда иона z к радиусу, т. е. по мере уменьшения потенциала $v = z/r$. Особенно показательно, что для катионов с особенно высоким потенциалом, начиная с Mg^{2+} , персульфаты получались в очень малых количествах или даже совсем не получались. Эту особенность катионов можно связать также с энергией их гидратации, которая является наименьшей у самого бол-шего из ионов — иона K^+ и наибольшей — у иона Li^+ ; из сульфатов, катионы которых отличаются наибольшей энергией гидратации, т. е. Mg^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} , персульфаты совсем не получались, и анодный процесс заключался лишь в выделении кислорода.

В табл. 1 приведены результаты электролиза тех же растворов, но в присутствии ионов фтора, введенных в составе солей NH_4F и NaF . Ионы фтора были введены с целью повышения выходов персульфатов, так как такое их действие было установлено при электролизе растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Действительно, в присутствии ионов F^- выхода сильно повысились и даже из сульфата магния в этом случае удалось получить небольшие количества персульфата. Последовательность расположения солей, в зависимости от скорости образования их персульфатов, сохранялась прежняя. Однако из сульфатов цинка и алюминия персульфаты все же не были получены. Для объяснения этих особенностей ZnSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ сперва было сделано предположение, что катионы Zn^{2+} и Al^{3+} каталитически разлагают нестойкие персульфаты. Однако, когда эти катионы вводились в заранее приготовленные растворы персульфата аммония, изменения концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ не было обнаружено даже при продолжительном наблюдении, что опровергает высказанное предположение.

Зависимость выходов персульфата от энергии гидратации катионов сульфатов, подвергавшихся электроокислению, показана на рис. 1.

Если решающее значение принадлежит именно этой связи, то следует считать,

что чем более гидратирован катион, тем менее гидратирующей воды приходится на долю анионов. Отсюда, в свою очередь, следует, что получение $[\text{S}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$ из $[\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{2-}$ протекает более благоприятно (по схеме $2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$) для более сильно гидратированных анионов SO_4^{2-} .

В полном согласии с результатами описанных опытов по электро синтезу персульфатов находятся эксперименты, проведенные Н. А. Изгарышевым и Н. М. Груздевой.

При электролизе 3,5 н. раствора сульфата аммония при $D_A = 1 \text{ а/см}^2$ измерялась скорость образования персульфата. Эти измерения проводились как в растворе одного сульфата аммония, так и при одновременном с ним присутствии сульфатов различных катионов.

Из полученных данных следует, что наибольшее ускоряющее действие принадлежит иону калия; за ним следуют другие катионы, примерно в том же порядке, как указывалось выше.

Последние наши исследования, выполненные совместно с А. А. Петровой, подтвердив эти выводы, показали также, что наиболее успешно протекает образование персульфатов рубидия и цезия. Катион Rb^+ обладает наибольшим радиусом по сравнению с другими катионами первой группы; ион цезия по величине радиуса стоит на втором месте (малогидратированные ионы).

Другие катионы замедляют процесс накопления персульфата, причем их можно расположить в следующем порядке (по возрастанию замедляю-

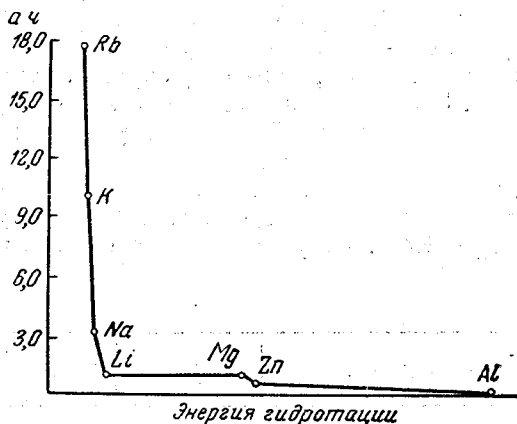
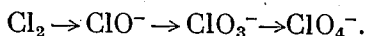


Рис. 1. Зависимость числа полученных молей на 1 а·ч от энергии активации

щего действия): Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} в соответствии с нашими вышеописанными опытами по электролизу сульфатов.

К анодным процессам относится процесс образования свободных га-лоидов из их солей. Особенно подробному изучению подвергся процесс электролиза хлоридов натрия и калия, так как этим способом получают весьма важные технические продукты — хлор, гипохлорит, хлораты и перхлораты в кислой и нейтральных средах и гипохлориты — в щелочной среде, причем последовательный ход окислительного процесса после образования Cl_2 может быть представлен схемой:



Первоначально этот анодный процесс был изучен лишь при электролизе KCl и NaCl , но в последнее время Н. А. Изгарышевым и М. Г. Хачатурян было проведено изучение анодных процессов также и в растворах хлоридов магния, кальция, бария, лития, натрия, калия, рубидия и аммония. Эти исследования показали, что при электролизе растворов вышеперечисленных солей в равных условиях скорость образования их хлоратов и перхлоратов оказывается различной, причем она больше, чем у хлоридов натрия и калия. Выхода по веществу и по току для последних также значительно меньше, чем для вновь изученных хлоридов, особенно для CaCl_2 и LiCl . Результаты этих опытов приведены в табл. 2

Таблица 2

Соли 3,60 н.	LiCl	NaCl	KCl	MgCl_2	CaCl_2	BaCl_2
Среднее число г-экв на 1 а-час	0,0041	0,00105	0,0011	0,00195	0,0047	0,0022
Выход по току, % . . .	94,8	48,9	47,3	36,8	89,3	54,7
Энергия гидратации катиона, ккал, эксп. . . .	136	114	94	490	410	346
Выч. (по Берналю) . . .	131	116	92	495	410	350
Потенциал для первых точек перегиба поляризационных кривых, в	0,77—1,08	0,9	—	1,0—1,2	0,70—0,72	1,31—1,50
Сила тока для первых точек перегиба поляризационных кривых, а	0,096—0,112	0,5	—	0,022—0,060	0,015	0,17—0,22
Радиусы катионов по Гольдшмиду, Å . . .	0,78	0,98	1,33	0,78	1,06	1,43

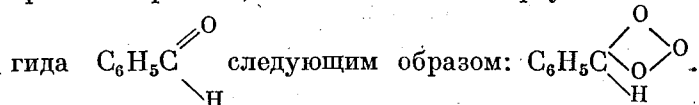
В согласии с ранее приведенными нашими данными, влияние катионов на анодные процессы связано со степенью гидратации, величинами потенциалов и силой полей, которые влияют на течение анодных процессов.

При электролизе раствора хлористого рубидия перхлоратов не получалось. Из хлористого аммония образовывался хлористый азот.

Анодное окисление органических веществ

Теория анодного электроокисления органических соединений до настоящего времени основывалась главным образом на предположении о первичном выделении кислорода, вызывающем затем соответствующие химические окислительные реакции.

Химическое окисление органических соединений весьма часто идет через первичную стадию образования перекисей, что было установлено впервые А. Н. Бахом для ряда химических реакций. Затем этот принцип сделался общеизвестной истиной, причем подход к деталям строения пероксидов у отдельных авторов был несколько различен. А. Н. Бах изображал пероксид, возникающий в первую стадию окисления бензальде-



В связи с развитием общей теории окисления возникла также перекисная теория электроокисления органических соединений.

Так, Фихтер (1924 г.) указывал на возможность образования перекисей и перкислот, в частности, в результате попарного соединения разрядившихся анионов и взаимодействия с анодным кислородом.

В одной из работ В. М. Родионова, В. И. Белова и В. В. Левченко отмечается возможность электроокисления опиановой кислоты в димеканил в результате промежуточного образования перекиси димеканила. Если окисление происходит в присутствии воды, то органические перекиси в результате гидролиза могут давать перекись водорода.

С. В. Горбачев и Н. М. Хомутов, изучая анодное электроокисление анилина, диметиланилина и дифениламина в присутствии серной кислоты на платиновых, свинцовых и угольных электродах, пришли к выводу, что электродный процесс является вторичной электродной реакцией, причем суммарная скорость электродного процесса в начальный период электролиза определяется скоростью реакции окисления анилина, которая является реакцией аутокаталитической. Согласно анализу кривых, характеризующих ход процесса, реакция протекает в две стадии:

анилин + окислитель = продукт I

анилин + продукт I = окислитель = продукт II и т. д.

При этом окислителем является атомарный кислород, но не перекись водорода. Гипотеза о наличии самоускоряющего процесса при электроокислении указанных аминов возникла в связи с рассмотрением результатов проведенного исследования. Полученные в работе данные были представлены в виде особых поляризационных кривых.

На кривых первого типа изображалось изменение силы тока (ордината) во времени (абсцисса) при постоянном анодном потенциале (рис. 2); на кривых другого типа была изображена связь между анодным потенциалом (ордината) и длительностью электролиза (абсцисса) при постоянной силе тока. На кривых видно увеличение силы тока и уменьшение потенциала с течением времени, что указывает на рост скорости окислительного процесса, иначе говоря, на аутокаталитический характер процесса,

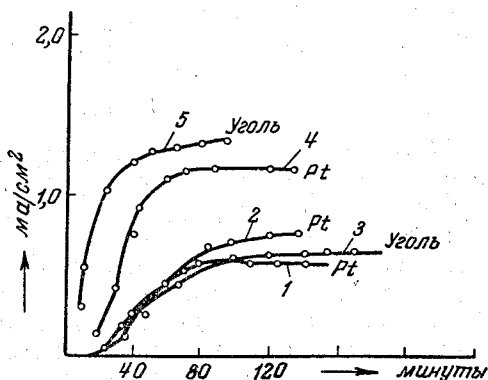


Рис. 2. Влияние растворенного кислорода на электролитическое окисление анилина. 1, 2, 3 — раствор насыщен кислородом воздуха; 4, 5 — кислород удален из раствора

обусловленного возникшими промежуточными продуктами (продукт I).

Таким образом, возможно, что в результате первичного образования активного кислорода возникают промежуточные продукты, органические перекиси, вызывающие ускорение процесса окисления.

Практика показывает, что большинство органических окислительных синтезов при низкой анодной плотности тока идет слишком медленно, между тем как при применении очень больших плотностей тока органические вещества осмоляются или сгорают. Поэтому, чтобы ускорить эти медленные анодные процессы, необходимо их активировать соответствующими катализаторами. Введение очень малых количеств быстро окисляемых и восстанавливаемых катализаторов позволяет быстро заканчивать окислительные реакции. Особенно ярким является действие солей церия на реакцию электроокисления антрацена в антрахинон, являющуюся важнейшей реакцией в синтезе ализарина. При этом Ce_2O_3 окисляется на аноде до CeO_2 , и последний уже осуществляет окисление антрацена.

Электровосстановление

Катодное восстановление также можно представлять как процесс непосредственного изменения зарядов. Можно привести ряд примеров процессов такого рода, начиная с реакции восстановления окиси железа в закись.

При электровосстановлении органических неионизированных соединений первичным процессом обычно считают разряд ионов водорода. Сама реакция восстановления представляется вторичным процессом, осуществляемым при помощи атомарного водорода. Впрочем, в некоторых случаях и для неионизированных молекул принимается возможным их восстановление непосредственным разрядом на катоде. Например, Э. Мюллер, изучавший электровосстановление гидратированных молекул ацетона, показал, что для этого необходимо наличие адсорбированных ионов H^+ . После разряда ионов ацетона происходит распад незаряженных молекул и образование из радикалов и атомов продуктов реакции. Продуктами реакции являются пинакон, изопропиловый спирт и пропан, образующиеся в большем или меньшем количестве, в зависимости от способности металла катода фиксировать на себе ионы и от его каталитического действия на реакцию образования вышеперечисленных веществ.

Ионизация гидратированных молекул ацетона происходит, однако, лишь тогда, когда они попадают на катодно-поляризованный электрод. Электрон с катода захватывается при этом одной из гидроксильных групп молекулы и дает ион OH^- . В I группе один атом углерода приобретает один электрон, общий с атомом катодного нейтрального металла, и, таким образом, становится связанным с металлом.

Если в ближайшем соседстве окажется еще вторая молекула ацетона в таком же состоянии, то благодаря аналогичным электронным перемещениям образуется пинакон $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, переходящий затем в раствор, как это происходит, например, на катодах из сплава меди со свинцом.

При других условиях и на других металлах, взятых в качестве катода, например, на цинке или кадмии, аналогичным образом на самом катоде может возникнуть пропан; при некоторых условиях в более значительных количествах образуется изопропиловый спирт.

Однако в большинстве случаев катодного восстановления принимается, что первичным электрохимическим процессом является разряд протонов, за которым следует их реакция с восстанавливаемым веществом. Так

как при этом понижается поляризация в результате потребления катодного водорода органическим веществом, то оно является в данном случае «деполяризатором».

Предполагая наличие такого механизма, можно установить связь между силой тока I и электродным потенциалом процесса восстановления. Действительно, согласно обычному уравнению гетерогенной реакции второго порядка

$$\frac{C_{\text{RO}}}{a\tau} = KC_{\text{RO}}[C_{\text{H}}]^2 \cdot \rho,$$

где C_{RO} — концентрация восстанавливаемого вещества, C_{H} — концентрация атомов H на поверхности катода, $d\tau$ — изменение времени, ρ — величина поверхности электрода.

Теория электрокатализа Н. И. Кобозева позволяет найти зависимость скорости катодного восстановления от величины энергии связи выделенных на катоде атомов H с металлом электрода; эта зависимость дается уравнением:

$$v = v_0 \cdot e^{\frac{v\varphi_{\text{H}}}{RT}},$$

где v — скорость восстановления; φ_{H} — энергия связи атома водорода с металлом электрода (адсорбционный потенциал); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; p — коэффициент (меньше единицы), характеризующий форму потенциальной кривой для связи Me — H; v_0 — константа, зависящая от природы восстанавливаемого вещества.

Эта теория, по данным Н. И. Кобозева и сотрудников (В. В. Монблановой, Клячко-Гурвич и др.), оказалась, в частности, применимой к процессам электровосстановления пиридина и коричной кислоты.

Л. И. Антропов предполагает, что при применении катодов типа ртути гидрирующим агентом являются ионы водорода, а на катодах типа платины — атомы водорода, адсорбированные на катоде.

Как при электроокислении, так и при электровосстановлении необходимо правильно подобрать металл электрода, который обычно должен служить возможно более активным катализатором; большое значение имеет также перенапряжение.

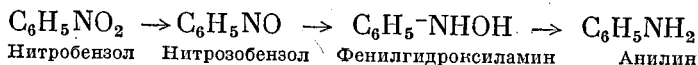
При наличии вторичной химической реакции восстановления водородом все условия, понижающие его перенапряжение, благоприятствуют выделению его атомов на катоде и тем самым способствуют течению реакции и снижают расход электроэнергии.

На процессы, совершающиеся путем изменения заряда ионов, перенапряжение водорода также оказывает влияние, так как выделение водорода является процессом, протекающим наряду с процессом изменения заряда ионов. Поэтому для течения реакции электровосстановления по механизму непосредственного разряда или по механизму перезарядки восстанавливаемого вещества необходимо, чтобы на разряд расходовалась большая часть электроэнергии, а минимальное количество электроэнергии затрачивалось на процесс выделения водорода. Отсюда следует вывод о необходимости повышать перенапряжение водорода, что, в свою очередь, удается главным образом при подборе подходящего материала катода. Поэтому самые «трудные», т. е. требующие больших напряжений реакции электровосстановления путем перезарядки, могут протекать лишь на таких металлах, как цинк, кадмий и особенно свинец и ртуть, на которых перенапряжение водорода велико. К числу этих реакций относятся ряд процессов восстановления органических катионов.

Рассмотрим в качестве примера некоторые реакции электровосстановления, имеющие большое значение для характеристики современного состояния теории электровосстановления.

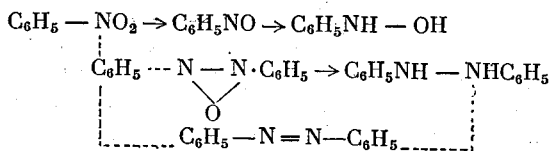
Восстановление нитробензола

Весьма поучительным примером электросинтеза является хорошо изученный процесс электровосстановления нитробензола, дающий начало различным побочным и промежуточным продуктам, относительные количества которых сильно изменяются от ряда разнообразных условий, хотя главное направление восстановительного процесса представляется схемой, конечным звеном которой является анилин:



Весь ход восстановления нитробензола является весьма интересным сочетанием электрохимических и химических стадий. Направление общего процесса определяется главным образом характером среды, т. е. тем, будет ли он протекать в щелочной или кислой среде; большое влияние оказывают на результат также материал электродов, катализаторы и температура.

Общая картина электровосстановления, например, в щелочной среде на никелевом катоде может быть представлена следующей примерной схемой:



Электровосстановление щавелевой кислоты

Для изучения электровосстановления в некоторых случаях применялся способ снятия поляризационных кривых. Весьма характерные кривые были получены при применении этого способа к электровосстановлению щавелевой кислоты Н. А. Изгарышевым и И. И. Арямовой.

Восстановление щавелевой кислоты проводилось главным образом на свинцовом катоде в различных условиях. Типичными условиями электролиза являлись следующие. Концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 2,5, % концентрация H_2O_4 в католите — 3,9%, в анолите — 11%. Напряжение на электролизере в 7,5 в при силе тока 2 а и катодной плотности тока 2,35 а/дм².

Образующаяся глиоксиловая кислота $\text{HO}_2\text{CC} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ определялась путем

введения в пробу католита заданных количеств бисульфита с последующим титрованием иодом бисульфита, не связанного этой кислотой.

Глиоксиловая кислота появлялась уже в первую минуту электролиза, что можно было обнаружить при помощи индола, с которым она дает в концентрированной серной кислоте малиновое окрашивание (чувствительность реакции 1 : 1000). Затем количество глиоксиловой кислоты

нарастал в течение 5 час. и сохранялось почти без изменений при дальнейшем электролизе.

Ход кривых при электролизе со свинцовыми катодами характеризуется резкими изгибами и заставляет предполагать существование сложных электровосстановительных процессов, возможно протекающих совместно с некоторыми химическими реакциями. При возрастании катодного потенциала до $-0,3$ в на всех кривых виден довольно резкий подъем плотности тока. Но возрастание плотности тока при этом происходит на коротком отрезке, а в дальнейшем наблюдается снова некоторое понижение плотности тока. На некотором участке возрастания катодного потенциала

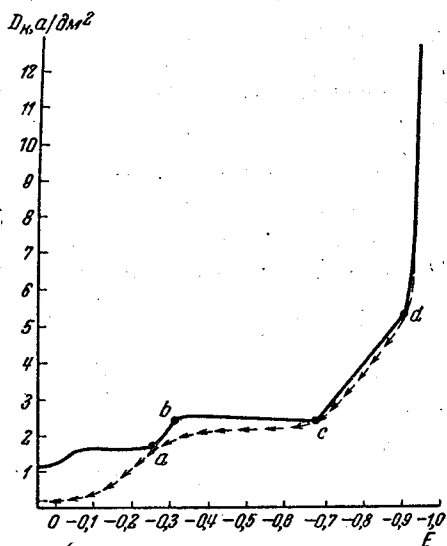


Рис. 3. Поляризационная кривая для катодного восстановления щавелевой кислоты при 9°

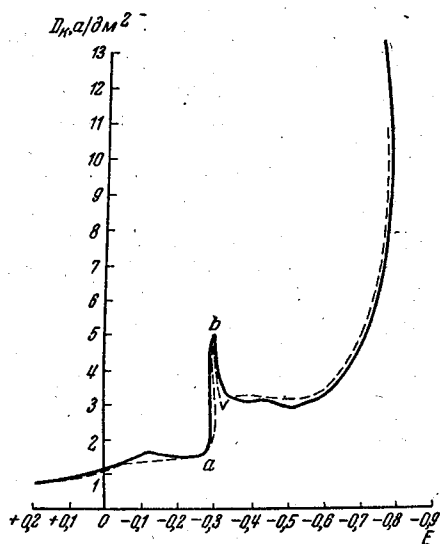


Рис. 4. Поляризационная кривая для катодного восстановления щавелевой кислоты при 40°

(примерно от $0,3$ в до $0,7-0,8$ в) была замечена неустойчивость формы кривых.

Кривые, изображенные сплошными линиями, построены по данным, полученным при повышении катодных потенциалов (прямой ход), а пунктирные кривые соответствуют последовательному понижению потенциалов (обратный ход).

Рис. 3 показывает, что вначале кривая поднимается более или менее плавно, а затем при потенциале, равном $0,3$ в, дает резкий скачок между точками a и b , после чего на участке bc идет почти параллельно оси абсцисс. В дальнейшем кривая поднимается, особенно быстро после точки d , вплоть до максимальной примененной плотности тока в 20 а/дм².

На рис. 4 показано, как сильно осложняется электролиз при 40° . На кривой также при потенциале $0,3$ в появляется резкий пик, после которого кривая падает до минимума, а затем плавно поднимается вверх. Наличие пика, соответствующего некоторой «зоне неустойчивого состояния», повидимому, необходимо объяснить какими-то резкими изменениями либо в прикатодном растворе, либо на поверхности самого свинцового катода. Последний перед электролизом шлифовался до блеска наждачной бумагой и обезжиривался бензолом, но терял свой блеск в ходе электролиза. Поэтому вероятнее всего то предположение, что сложная

конфигурация кривых возникает в результате появления новых веществ в самом растворе; можно было бы предположить, что при более высокой температуре, т. е. при 40° , образуется гликолевая кислота, т. е. продукт дальнейшего восстановления.

Помимо опытов с катодами из чистого свинца были проведены эксперименты и с катодами из других металлов. Так, например, хорошо идет синтез глиоксиловой кислоты на катоде из амальгамированного свинца. На полученных при этом кривых тоже обнаружилась «зона неустойчивости» $b - c$, по общему характеру напоминающая зону, наблюдавшуюся при применении свинцовых катодов.

Далее были получены поляризационные кривые на катодах из платины, меди, никеля и нержавеющей стали, на которых глиоксиловой кислоты (по литературным данным и по нашим проверочным опытам) не образуется. Эти поляризационные кривые имеют вид кривых, соответствующих катодному выделению водорода.

Электровосстановление нитрометана в водных средах

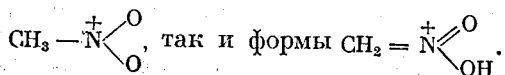
При изучении процесса электровосстановления нитрометана в растворах соляной кислоты Н. А. Изгарышевым и А. А. Петровой была показана возможность получения двух продуктов — метилгидроксиламина и метиламина.

Преимущественное образование того или иного продукта определяется условиями электролиза — его длительностью, металлом катода и т. п. Однако установлено, что перенапряжение водорода не играет в этом случае решающей роли. Поэтому, а также на основании ряда экспериментальных данных можно полагать, что катодный процесс восстановления идет иным путем — именно путем взаимодействия электронов, притекающих на катод с электроположительными группами адсорбированных на нем молекул, в результате разряда которых происходит их перестройка и формирование новых веществ — продуктов электровосстановления. Эта теория принципиально подтверждается тем, что молекулы с большим дипольным моментом обладают большей способностью к электровосстановлению.

Если первичным актом электровосстановления является образование атомарного водорода на катоде при электролизе, то процесс восстановления нитрометана должен находиться в определенной зависимости от перенапряжения на данном электроде, и порядок расположения кривых для перенапряжения водорода должен быть тождествен с последовательностью кривых для электровосстановления.

Поляризационные кривые, полученные в наших опытах, проведенных в водных и водно-спиртовых растворах кислоты, значительно отличаются от кривых, полученных для тех же растворов, но в присутствии нитрометана, как по последовательности своего расположения, так и по своему общему виду и наклону. Поэтому образование атомов водорода на катоде и их последующее восстановительное действие на нитрометан не могут быть ведущими процессами в данном случае. Нет также и достаточных оснований принимать, что электровосстановление нитрометана может осуществляться исключительно действием других форм активного водорода, существование которых возможно на катоде.

Отсюда и следует вывод, что первичным актом на катоде является непосредственный разряд как формы



Обе эти формы могут существовать в интервале значений pH применявшихся растворов.

Нитрометан, адсорбируясь при посредстве группы NO_2^+ на катоде, потребляет при электролизе электроны, в результате чего группа NO_2^+ или ее десмотропная форма, теряет свой положительный заряд, и азот переходит в состав гидроксиламина и, может быть, в другие формы.

Заключение

В заключение необходимо сделать следующие выводы:

1. Электрохимия неорганических соединений уже давно завоевала себе влияние среди важнейших отраслей промышленности. В СССР большое внимание уделяется разработке теории электродных процессов, совершенствованию технологии производства и расширению промышленного применения электрохимических методов.

2. Отечественные ученые, начиная с прошлого века, стали применять методы электроокисления и электровосстановления для синтеза ряда органических соединений.

В последнее время теории электродных процессов при электровосстановлении уделяется значительно больше внимания и продолжается использование электрохимических методов для получения различных веществ в лабораторном масштабе. Более широкое использование теоретических работ по электросинтезу для расширения применения неорганического и органического электросинтеза в производственном масштабе было бы весьма своевременно.

Расширение деятельности наших институтов и лабораторий в области электросинтеза должно оказать благоприятное влияние на углубление и пополнение имеющихся сведений по механизму электродных процессов и, параллельно с этим, должно содействовать росту электрохимических производств.