

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Г. М. Флорянович

Изучение процесса электровосстановления щавелевой кислоты представляет интерес, в частности, потому, что этот процесс используется в промышленности для получения глиоксиловой и гликолевой кислот, являющихся исходными веществами для синтеза ряда ценных продуктов.

Изменение условий проведения электролиза щавелевой кислоты (состава электролита, материала электродов, плотности тока, температуры и др.) сильно влияет не только на выход продуктов реакции, но и на направление реакции, которая может привести, например, к образованию наряду с гликолевой или глиоксиловой кислотами также винной, янтарной кислот, формальдегида и т. д. [1]. В связи с этим многочисленные работы исследователей были направлены на усовершенствование производственного способа получения желаемого продукта реакции с наилучшим выходом [2—6].

Одновременно с этим изучался механизм электровосстановления щавелевой кислоты. При этом возникли две точки зрения на протекание этого процесса.

Согласно одной из них, восстановление щавелевой кислоты связано с разрядом ионов водорода из молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Так, Герасименко [7] исследовал зависимость «потенциала восстановления» щавелевой кислоты на ртутном электроде от плотности тока, pH раствора и концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сравнивая экспериментально найденную формулу $\varphi = 0,090 \lg i + k$, полученную для зависимости потенциала восстановления щавелевой кислоты на ртутном катоде от плотности тока, с подобным же выражением для реакции выделения водорода из неорганических кислот, Герасименко пришел к выводу о применимости для объяснения процесса восстановления щавелевой кислоты теории перенапряжения водорода Гейровского.

По Герасименко ион водорода из щавелевой кислоты первоначально восстанавливается в атом, затем к нему присоединяется электрон, и образовавшийся ион H^- реагирует с комплексом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_n$ (продуктом присоединения иона H^+ к молекуле $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с образованием глиоксиловой кислоты. Из приведенной схемы видно, что процесс электровосстановления щавелевой кислоты Герасименко рассматривает с точки зрения влияния молекул щавелевой кислоты на кинетику восстановления ионов водорода.

Аналогично рассматривается процесс восстановления щавелевой кислоты и в работе И. А. Коршунова, З. Б. Кузнецовой и М. К. Щенниковой [8]. Авторы принимают, что предельные токи восстановления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на ртутном капельном электроде зависят от скорости разряда ионов водорода, образующихся при диссоциации кислоты*.

Следовательно, в указанной работе, как и у Герасименко, предполагается, что восстановление щавелевой кислоты связано с разрядом ионов водорода из молекул этой кислоты.

Другой точкой зрения на механизм восстановления щавелевой кислоты является предположение об электрохимическом восстановлении молекул кислоты. К такому выводу пришли Винкель и Проске [9], исследовавшие полиграфические кривые восстановления ряда органических соединений на ртутном капельном электроде для выяснения влияния различных замещающих групп и объяснившие способность щавелевой кислоты к восстановлению наличием в ее молекуле двух соседних карбоксильных групп.

* При этом в обсуждении результатов допускается ряд неточностей, например, принимается равенство коэффициентов диффузии ионов H^+ и недиссоциированных молекул, что не соответствует действительности, но используется авторами для объяснения экспериментально обнаруженной зависимости отношения предельного тока к общей концентрации кислоты от константы ее диссоциации.

Л. И. Антропов [10] указывает, что при электровосстановлении органических веществ на таких металлах, как ртуть, обычно имеет место восстановление полярных групп молекул.

Роль полярности частей молекул в процессе электровосстановления на ртутном катоде посвящена также работа С. А. Войткевича [11], обобщающая материал по электровосстановлению органических соединений, в том числе и щавелевой кислоты. Согласно взглядам С. А. Войткевича, дипольный момент восстанавливаемой группы в молекуле щавелевой кислоты способствует электровосстановлению самой молекулы, которое энергетически более выгодно, чем разряд ионов водорода [3]. Автор делает вывод об электронном механизме восстановления щавелевой кислоты.

Н. А. Изгарышев и П. П. Арямова [12], изучавшие влияние материала электрода, температуры, концентраций серной и щавелевой кислот на вид поляризационных кривых восстановления щавелевой кислоты, также объясняют восстановление щавелевой кислоты, в условиях достаточно высоких плотностей тока, разрядом полярных групп ее молекул. Такой механизм процесса авторы связывают с затрудненным выделением водорода в изученных условиях из-за высокого перенапряжения.

В работе В. В. Листонадова [13], посвященной выяснению роли точки нулевого заряда в процессе электрогидрирования, указывается, что протекание процесса восстановления щавелевой кислоты определяется в первую очередь отклонением потенциала электрода в условиях восстановления от нулевой точки этого электрода и от потенциала равновесного водородного электрода.

Автор исследовал процесс электровосстановления щавелевой кислоты на Pt, Ni, Cd, Hg, Pb и амальгаме таллия и пришел к выводу, что первичным актом процесса для ртутного электрода является присоединение ионов водорода, и что экспериментальные данные наиболее удовлетворительно описываются уравнением:

$$\varphi = a + b \lg i - b \lg \left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^\beta \right) + b \text{pH},$$

выведенным при предположении о пропорциональности скорости реакции общей концентрации щавелевой кислоты. В этом уравнении постоянные k_2/k_1 и β , определенные из опытных данных, имеют значения соответственно 100 и 0,53, а постоянная b , полученная из результатов измерений в области pH от 1 до 3,8, равна 0,34 и несколько изменяется при переходе к другим значениям pH.

Известны работы по полирографическому восстановлению щавелевой кислоты, проведенные с целью получения зависимости предельных токов от концентрации щавелевой кислоты. Так, М. И. Боброва и П. И. Соколов [14] показали, что на фоне 0,1*N* KCl удается получить волны $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, причем в этих условиях величины предельных токов отличны от вычисленных по уравнению Ильковича, но пропорциональны аналитической концентрации щавелевой кислоты.

По данным Кута [15] волны щавелевой кислоты, высоты которых связаны с концентрацией $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ прямолинейной зависимостью, можно получить в случаях измерений на фоне $3 \cdot 10^{-2} \text{NHCl} + 1 \text{--} 3 \text{N KCl}$. Уменьшение концентрации KCl приводит к тому, что волны $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ становятся менее отчетливыми. При концентрациях щавелевой кислоты меньше 10^{-3}N волна восстановления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ сливается с волной восстановления ионов водорода. Отчетливо выраженные волны найдены Кута также в 0,2 *M* буферных растворах Бриттон — Робинсона в присутствии 2,7*N* KCl. В этих условиях высоты волн щавелевой кислоты убывают с ростом pH и для 10^{-2}M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ обращаются в нуль при pH = 5,85. Автор предполагает, что восстановлению подвергаются диссоциировавшие молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и объясняет результаты полирографического исследования замедленным протеканием реакции рекомбинации ионов в молекулы в указанных условиях.

В работе С. Г. Майрановского и М. В. Пеймана [16] восстановление щавелевой кислоты исследовалось на фоне 1*N* LiCl. При этом авторы не обнаружили пропорциональной зависимости между предельными токами восстановления щавелевой кислоты и ее концентрацией. По данным авторов величины предельных токов в этом случае определяются кинетическими ограничениями.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма электровосстановления щавелевой кислоты [17]. Часть результатов этой работы была опубликована ранее [18]. Для суждения о механизме процесса в работе исследовалась зависимость потенциала ртутного электрода в растворах щавелевой кислоты от плотности тока i , pH раствора и концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В работе предъявлялись высокие требования к чистоте проведения опыта. Все реактивы, а также ртуть и вода были тщательно очищены: соли и щавелевая кислота дважды перекристаллизовывались; соляная кислота дважды перегонялась, причем в работе использовалась вторая фракция второй перегонки; щелочь KOH получалась при разложении водой амальгамы калия, полученной при электролизе чистого раствора

KCl на ртутном катоде; глиоксиловая кислота получалась электровосстановлением щавелевой кислоты по методике Тафеля и Фридрихса [6], переводилась в соль кальция для перекристаллизации и только после такой очистки вновь превращалась в кислоту; оксалат кальция получался из растворов CaCl_2 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, взятых в эквивалентных количествах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА ОТ СОСТАВА РАСТВОРА И ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Необходимую для суждения о механизме восстановления щавелевой кислоты зависимость φ от i , pH и концентрации щавелевой кислоты не удалось получить при измерениях поляризационных кривых на стационарном ртутном электроде. Такие измерения, проводившиеся в ячейке, подобной описанной ранее З. А. Иофа, В. Н. Кабановым, Е. М. Кучинским и Ф. Чистяковым [19], требуют предварительной катодной поляризации электрода для очистки раствора. Длительная поляризация большой поверхности ртути приводит к изменению состава раствора: уменьшается концентрация щавелевой кислоты, появляется продукт ее восстановления, который сначала накапливается в растворе, а затем постепенно исчезает вследствие электролиза. Все это отражается на поляризационной кривой, вид которой со временем поляризации меняется.

Сопоставлением кривых восстановления щавелевой кислоты, измеренных на стационарном электроде в этих условиях, с измеренными кривыми восстановления глиоксиловой кислоты в настоящей работе было показано, что изменение вида поляризационной кривой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ со временем поляризации связано с образованием глиоксиловой кислоты, которая восстанавливается при потенциалах, более положительных, чем потенциалы восстановления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Трудность правильного учета доли тока, идущего на тот или иной процесс, не позволяет получить точную зависимость потенциала от плотности тока и состава раствора при использовании стационарного ртутного электрода. Такие данные можно получить при измерениях на капельном ртутном электроде.

Эти измерения проводились в приборе, подобном описанному ранее З. А. Иофа и А. Н. Колычевым [20] и В. С. Багоцким [21]. Измерения велись в атмосфере водорода; необходимая для очистки раствора катодная поляризация ртути на дне ячейки осуществлялась таким током, чтобы прохождение его через раствор практически не вызывало изменения состава раствора вследствие электролиза. Потенциалы измерялись компенсационным методом по отношению к нормальному каломельному электроду с точностью до 2 мВ. Ток измерялся зеркальным гальванометром завода «Эталон» с максимальной чувствительностью $4,6 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Скорость вытекания ртути из капилляра составляла $9,87 \cdot 10^{-4}$ г/сек, период капания 5,2 сек. Измерения велись в воздушном термостате при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Поляризационные кривые, измеренные на ртутном капельном электроде в растворах щавелевой кислоты разных концентраций в присутствии добавок KCl, HCl, NaOH, не имели формы нормальных полярграфических волн (об этом см. ниже). Поэтому для получения данных о зависимости потенциала от состава раствора и плотности тока измерялись начальные участки кривых в области потенциалов, при которых еще не наблюдаются искажения за счет концентрационной поляризации. Так были измерены кривые в растворах, содержащих щавелевую кислоту в концентрациях от 0,0016 до 0,158 N на фоне KCl и добавок HCl, NaOH и NaH_2PO_4 , причем количества добавок определяли pH раствора, которое изменялось в условиях опытов от 1,10 до 4,09, а соль KCl добавлялась до создания 1N общей концентрации раствора.

Полученные $I - \varphi$ кривые пересчитывались на кривые зависимости потенциала от логарифма плотности тока i . Для этого для каждого значения φ рассчитывалась площадь ртутной капли в момент ее отрыва по формуле $S_{\text{макс}} = 0,850 m^{1/2} \tau^{1/2} (m - \text{скорость вытекания ртути, } \tau - \text{период капания при данном } \varphi)$. Для перевода максимального значения площади ртутной капли в среднее ее значение вводился поправочный коэффициент, и средняя плотность тока находилась по формуле:

$$i = \frac{5}{3} \frac{I}{S_{\text{макс}}}.$$

При пересчете поляризационных кривых $I - \varphi$ на кривые $\varphi - \lg i$, как правило, не приходилось вводить поправок на токи по иону водорода, так как в данной области потенциалов эти токи очень малы по сравнению с токами, измеренными в растворах щавелевой кислоты. В тех случаях, когда токи по водороду i_{H^+} имели значения, сравнимые с токами i , наблюдаемыми в опыте, эти токи вычитались из величины i . При этом значения i_{H^+} рассчитывались по формуле:

$$\lg i_{H^+} = \frac{-1675 - \varphi}{116} + \lg [H^+],$$

выведенной на основании экспериментальных данных о перенапряжении водорода на ртути [22] (φ выражено в мВ по нормальному каломельному электроду). Максимальные поправки на токи по иону водорода не превышали 10% от величины i .

Некоторые из полученных в результате такого расчета $\varphi - \lg i$ кривых приведены на рис. 1. Из данных следует, что наклон этих кривых составляет 120 мВ для растворов с $pH < 1,5$ и 100 мВ для растворов, pH которых лежат в пределах от 1,5 до 4, т. е.

$$(\partial \varphi / \partial \lg i)_{pH < 1,5} = 120 \text{ мВ};$$

$$(\partial \varphi / \partial \lg i)_{4 > pH > 1,5} = 100 \text{ мВ}.$$

Из всех рассчитанных $\varphi - \lg i$ кривых были найдены потенциалы, соответствующие определенной плотности тока, и полученные результаты сопоставлены с данными о составе растворов. При этом, если предположить, что в процессе электровосстановления щавелевой кислоты замедлена скорость присоединения первого электрона к молекуле $H_2C_2O_4$, то можно ожидать прямолинейную зависимость между потенциалом при постоянной плотности тока и логарифмом концентрации недиссоциированных молекул щавелевой кислоты и независимость потенциала при постоянной концентрации молекул $H_2C_2O_4$ от pH раствора, так как в этом случае скорость реакции должна определяться уравнением:

$$i = k [H_2C_2O_4] e^{-\alpha \varphi F / RT}. \quad (1)$$

Опыт показал, что такая прямолинейная зависимость действительно имеет место в области pH от 1,5 до 4* (кривая 1 рис. 2 и табл. 1)

Следует обратить внимание на то, что в этой области pH потенциалы, соответствующие $i = \text{const}$, измеренные в растворах с одинаковыми или близкими концентрациями недиссоциированных молекул щавелевой кислоты, но с различающимися значениями pH , практически совпадают друг с другом или имеют близкие значения (см. пары значений в табл. 1: № 13—14, 16—17, 18—19, 21—22). Следовательно, при постоянной концентрации молекул щавелевой кислоты потенциал восстановления $H_2C_2O_4$, соответствующий постоянной плотности тока, не зависит от концентрации ионов водорода.

С другой стороны, из наклона кривой зависимости φ от $\lg [H_2C_2O_4]$ следует, что $(\partial \varphi / \partial \lg [H_2C_2O_4])_i = 100 \text{ мВ}$, что совпадает с угловым

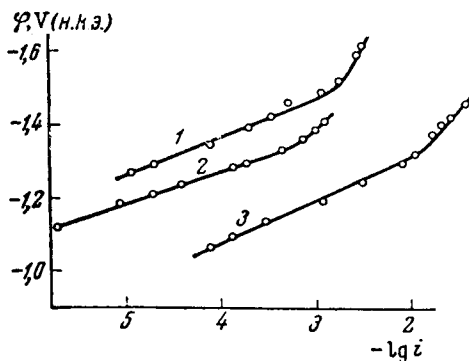


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления щавелевой кислоты. Состав растворов: 1 — 0,018 N $H_2C_2O_4$ + 0,30 N NaH_2PO_4 ; 2 — 0,020 N $H_2C_2O_4$ + 0,05 N KOH + 0,98 N KCl ; 3 — 0,16 N $H_2C_2O_4$ + 0,9 N KCl . pH растворов равны: 1 — 3,77; 2 — 2,25; 3 — 1,31

* Концентрация недиссоциированных молекул щавелевой кислоты рассчитывалась по формуле: $[H_2C_2O_4] = c [H^+] (K_{дисс} + [H^+])$, где $K_{дисс}$ — константа диссоциации щавелевой кислоты, равная $3,8 \cdot 10^{-2}$, и c — общая аналитическая концентрация $H_2C_2O_4$.

Таблица 1

№	$-\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$	pH	$-\varphi, \text{ mV}$	№	$-\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$	pH	$-\varphi, \text{ mV}$
1	1,34	1,27	1090	14	3,10	2,33	1293
2	1,36	1,31	1100	15	3,16	2,50	1302
3	1,59	1,72	1157	16	3,40	2,74	1330
4	1,69	1,17	1123	17	3,40	1,68	1332
5	1,91	1,62	1185	18	3,70	2,58	1377
6	2,21	2,03	1225	19	3,70	3,07	1370
7	2,22	1,12	1180	20	3,80	3,13	1375
8	2,22	1,10	1170	21	3,96	2,77	1396
9	2,28	1,28	1185	22	4,00	3,28	1390
10	2,55	2,76	1240	24	4,09	3,38	1418
11	2,75	2,09	1270	24	4,30	3,62	1435
12	2,89	2,25	1285	25	4,60	3,02	1450
13	3,05	1,74	1295	26	5,04	4,09	1525

коэффициентом прямой $\varphi - \lg i$ в области pH от 1,5 до 4. Все это свидетельствует о применимости уравнения (1) для объяснения процесса восстановления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в этой области pH.

Для подтверждения правильности такого вывода целесообразно записать уравнение для скорости реакции восстановления щавелевой кислоты в общем виде:

$$i = k_1 [\text{H}^+]^n [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^m e^{-\alpha F \varphi / RT}, \quad (2)$$

и из экспериментальных данных подсчитать те значения $(\partial \varphi / \partial \lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4])_{\text{pH}}$ и $(\partial \varphi / \partial \text{pH})_{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$, которые при расчете φ дают наименьшую среднюю квадратичную ошибку. В уравнении (2) n и m — числа участвующих в реакции ионов H^+ и молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — могут принимать значения 0, 1, 2 и т. д.

Из уравнения (2) вытекает следующее выражение для потенциала:

$$\varphi = \text{const} - \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg i + \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg [\text{H}^+] + \frac{2,3RT}{\alpha F} \lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]. \quad (3)$$

Найдя из наклона $\varphi - \lg i$ кривых в области pH от 1,5 до 4 значение α ($\alpha = 0,58$) и подставив его в (3), можно записать это уравнение при $i = \text{const}$ в следующем виде:

$$\varphi = \text{const} - 100 n \text{ pH} - 100 m \text{ pK}, \quad (4)$$

где $\text{pK} = -\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ (φ выражено в mV).

Пользуясь экспериментальными данными зависимости φ от pH и pK и применяя метод наименьших квадратов, можно найти значения n и m , наилучшим образом удовлетворяющие уравнению (4). Расчет показывает, что такими значениями являются $n = 0,1$ и $m = 0,97$, при которых средняя квадратичная ошибка $\delta = |\sqrt{\Sigma(\Delta \varphi)^2 / n}|$ составит 8,2 mV. По смыслу вывода уравнения (4) n и m могут иметь только целочисленные значения. В табл. 2 приводятся средние квадратичные ошибки для случаев, когда n и m принимают значения 0 и 1, т. е. значения, близкие к найденным по методу наименьших квадратов.

Из таблицы видно, что наилучшим образом уравнение (2) удовлетворяется при $n = 0$ и $m = 1$. Отсюда следует, что зависимость φ от i , pH и $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ в области $1,5 < \text{pH} < 4$ подчиняется уравнению (1). Из экспериментальных данных следует, что в этом уравнении $\alpha = 0,58$ и $k = 1,8 \cdot 10^{-4} (\text{A}/\text{cm}^2) : (\text{моль}/\text{л})$.

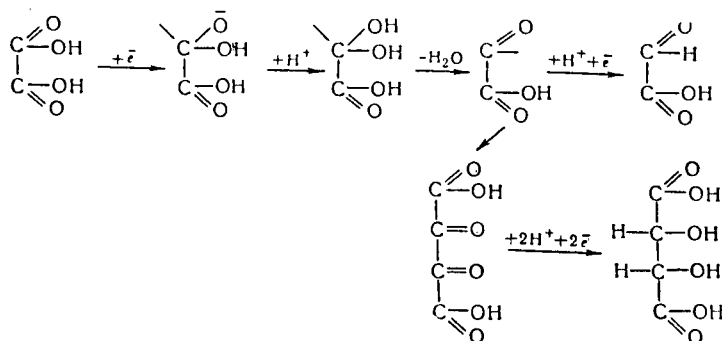
В уравнении (1) концентрацию недиссоциированных молекул щавелевой кислоты в объеме $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ можно заменить на поверхностную концентрацию молекул $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_s$, так как последняя вследствие незначи-

тельной адсорбируемости щавелевой кислоты пропорциональна концентрации ее в приэлектродном слое $[H_2C_2O_4]^*$, которая, в свою очередь, равна концентрации $H_2C_2O_4$ в объеме, поскольку исследованная область далека от области концентрационной поляризации.

На основании справедливости уравнения (1) можно сделать вывод, что в области pH от 1,5 до 4 замедленной стадией восстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде является присоединение первого электрона к молекуле $H_2C_2O_4$, подобно тому как это, по-видимому, имеет место и для других соединений [23—27]. Водород и другой электрон присоединяются лишь в последующих более быстрых стадиях, так что весь процесс может протекать, например, по такой схеме:

Таблица 2

n	m	δ , mV
0	1	9,9
1	1	65,6
1	0	39,3



В области более кислых растворов ($\text{pH} < 1,5$) зависимость φ от i и состава раствора отлична от зависимости, описанной уравнением (1) и свойственной растворам с pH от 1,5 до 4 (см. кривую 2 рис. 2). Для объяснения механизма процесса в этой области pH можно предположить, что в этих условиях восстановлению подвергаются продукты присоединения иона водорода к молекуле щавелевой кислоты; концентрация этих продуктов зависит от концентрации ионов водорода, откуда и вытекает зависимость φ , при постоянной плотности тока и данной концентрации недиссоциированных молекул щавелевой кислоты, от pH раствора.

В то же время концентрация таких продуктов может быть настолько мала, что присутствия их нельзя обнаружить непосредственными экспериментальными методами. Поэтому, например, данные измерения электрокапиллярных кривых в растворах щавелевой кислоты, полученные в работе Л. И. Антропова и М. Г. Смирновой [28], не опровергают выводов настоящей работы.

Выше указывалось, что по данным В. В. Листопадова [13] процесс электровосстановления щавелевой кислоты не протекает по электроно-молекулярному механизму. Однако произведенные нами расчеты экспериментальных данных, полученных В. В. Листопадовым, показали, что

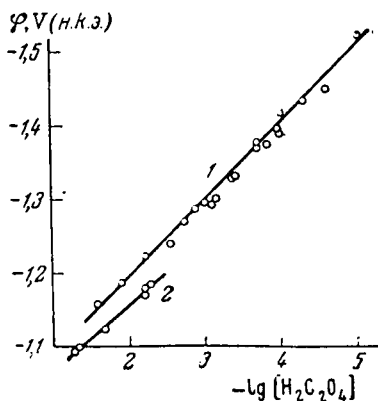


Рис. 2. Зависимость потенциала при $i = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ от логарифма концентрации недиссоциированных молекул щавелевой кислоты: 1 — для растворов с pH от 1,5 до 4 и 2 — для растворов с pH $< 1,5$

эти данные не противоречат нашим выводам о замедленном присоединении электрона к молекуле $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при ее восстановлении.

Следует отметить, что в работе [13] не были произведены измерения в растворах с одинаковыми концентрациями молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, но существенно различными концентрациями ионов H^+ , как это было сделано в настоящей работе* (см. табл. 1), и поэтому независимость φ от pH при постоянной $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ непосредственно не наблюдалась. Однако расчеты, произведенные подобно описанному выше в нашей работе, показали, что в области pH от 1,5 до 4 кривая $\varphi - \lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ прямолинейна и наклон ее совпадает с наклоном кривой $\varphi - \lg i$, т. е. уравнение (1) применимо для объяснения экспериментальных данных работы [13] при $1,5 < \text{pH} < 4$.

Попытка же объяснить эти данные при помощи уравнения

$$i = k_2 [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] e^{-\alpha \varphi F / RT}, \quad (5)$$

т. е. связать процесс с участием в замедленной стадии как молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, так и ионов H^+ , не привела к положительным результатам. Рассчитанная нами по данным В. В. Листопада кривая $\varphi - (\lg [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + \text{pH})$ хотя и имеет прямолинейный характер, однако эта прямолинейность объясняется тем, что экспериментальные данные обсуждаемой работы были получены для растворов с близкими концентрациями ионов H^+ и молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в области pH от 1,5 до 4. Наклон же этой кривой в два раза отличается от наклона кривой $\varphi - \lg i$, что свидетельствует о неприменимости уравнения (5) для объяснения процесса восстановления щавелевой кислоты в этой области pH.

Таким образом, оставаясь в рамках нашей трактовки, мы пришли к выводу, что экспериментальные данные работы [13] не приводят к результатам, отличным от наших.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВ ДИФфуЗИИ В РАСТВОРАХ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Как было сказано выше, поляризационные кривые, измеренные на ртутном капельном электроде в растворах щавелевой кислоты в присутствии KCl , KOH и HCl , в общем случае не имеют формы нормальной полярографической волны. Такие кривые представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, при переходе от более кислых к менее кислым растворам форма кривых приближается к нормальной, предельные токи уменьшаются.

Нормальная форма кривых наблюдается для случаев щавелевой кислоты в фосфатных буферных растворах. На рис. 4 и в табл. 3 показан характер изменения этих кривых при изменении pH.

Таблица 3

№	Аналит. конц. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($N \cdot 10^3$)	Аналит. конц. NaH_2PO_4 (N)	$[\text{HCl}]$ (N)	$[\text{KOH}]$ (N)	$I_d \cdot 10^4$ (А)	pH
1	18	0,075	—	—	3,54	2,60
2	30	0,150	—	—	6,44	2,65
3	24	0,150	—	—	4,74	2,81
4	18	0,150	0,03	—	4,51	2,85
5	18	0,150	—	—	3,54	2,95
6	18	0,150	—	0,004	2,94	3,07
7	18	0,150	—	0,006	2,58	3,16
8	18	0,150	—	0,008	2,02	3,28
9	18	0,150	—	0,016	0,23	4,09

* Расчет полученных в настоящей работе экспериментальных данных по уравнению, использованному в работе [13], показывает, что точки, относящиеся к случаям, когда при постоянной $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ pH заметно отличаются друг от друга, не подчиняются этому уравнению.

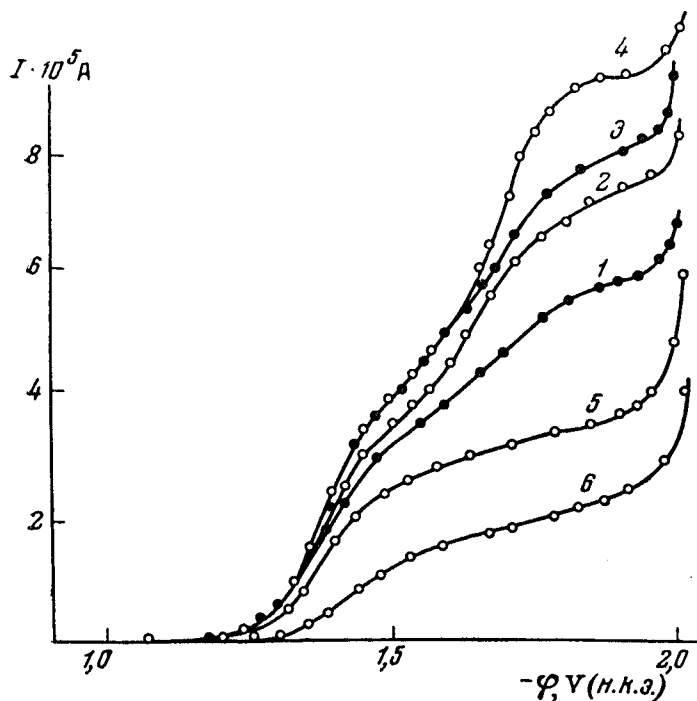


Рис. 3. I — φ — кривые, измеренные на капельном электроде в растворах, содержащих $18 \cdot 10^{-3} N$ $H_2C_2O_4$ (кривые 1—4) и $16 \cdot 10^{-3} N$ $H_2C_2O_4$ (кривые 5, 6) на фоне $0,92 N$ KCl в присутствии $2,5 \cdot 10^{-3} N$, $4,8 \cdot 10^{-3} N$, $7,3 \cdot 10^{-3} N$ HCl (кривые 2, 3, 4) и $4 \cdot 10^{-3} N$ и $7 \cdot 10^{-3} N$ KOH (кривые 5 и 6)

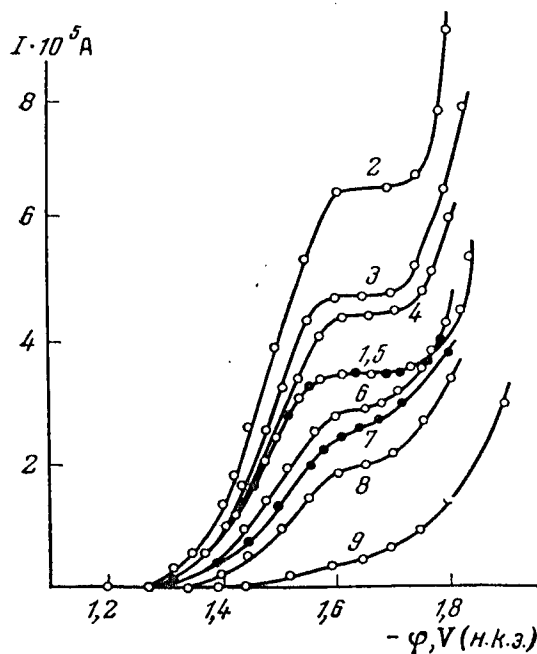


Рис. 4. Кривые восстановления щавелевой кислоты в фосфатных буферных растворах: 1 — 9, соответствующие по составу растворам, указанным в табл. 3.

На первый взгляд кажется, что влияние pH на предельные токи в растворах щавелевой кислоты противоречит описанному выше явлению независимости потенциала от pH. Однако это явление можно объяснить, сравнив кривые рис. 4 с кривыми, измеренными в фосфатных буферных растворах при разных pH без добавок щавелевой кислоты (рис. 5).

И те и другие кривые характеризуются уменьшением предельного тока при увеличении pH растворов. Полярографические волны в растворах с щавелевой кислотой сдвинуты по сравнению с волнами чистых (т. е. без добавок щавелевой кислоты) буферных растворов приблизительно на 200 mV в сторону положительных потенциалов.

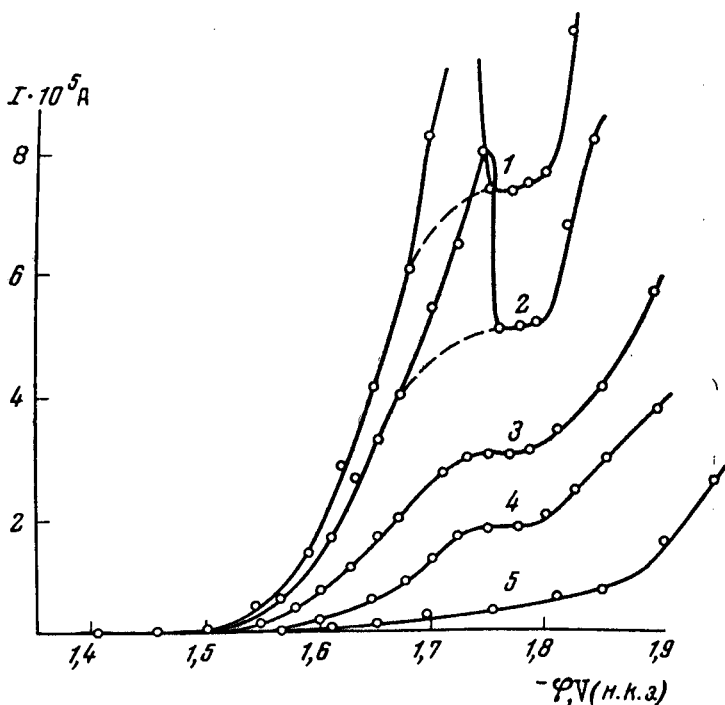


Рис. 5. Кривые восстановления ионов водорода из 0,15N NaH_2PO_4 в присутствии HCl в концентрациях: 1— $20 \cdot 10^{-3}N$, 2— $14 \cdot 10^{-3}N$; 3— $8 \cdot 10^{-3}N$; 4— $3 \cdot 10^{-3}N$; pH растворов равны: 2,60; 2,79; 3,05; 3,40

Для правильного толкования полученных результатов следует принять во внимание, что в исследованных условиях величины предельных токов, измеренных в растворах, содержащих NaH_2PO_4 и HCl, определяются скоростью диффузии доноров протонов к поверхности электрода. При этом донорами протонов являются молекулы H_3PO_4 , присутствующие в растворе вследствие взаимодействия NaH_2PO_4 и HCl.

Объемная концентрация молекул фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ может быть рассчитана по формуле:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{c' [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{H}_3\text{PO}_4}},$$

где c' — общая концентрация фосфата, а $K_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ — константа диссоциации фосфорной кислоты, равная $7 \cdot 10^{-3}$. На рис. 6 представлены данные такого расчета для случая постоянной общей концентрации фосфата c' и различных pH.

В соответствии со сказанным выше величина тока для чистых буферных растворов выражается соотношением:

$$i = k_3 ([H_3PO_4] - [H_3PO_4]^s), \quad (6)$$

где $[H_3PO_4]$ — объемная концентрация H_3PO_4 и $[H_3PO_4]^s$ — концентрация H_3PO_4 в приэлектродном слое. В уравнении (6) $[H_3PO_4]$ для данных рН и c' есть величина постоянная и может быть найдена по кривой буферной емкости фосфатного раствора, в частности для $c' = 0,150 N$ — по кривой рис. 6. Величина же $[H_3PO_4]^s$ непрерывно меняется с ростом отрицательного потенциала, так как с ростом ($-\varphi$) ускоряется разряд ионов водорода а, следовательно, в приэлектродном слое уменьшается концентрация доноров протонов — молекул H_3PO_4 . Это уменьшение

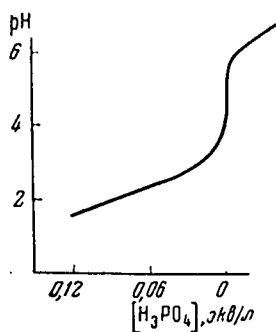


Рис. 6

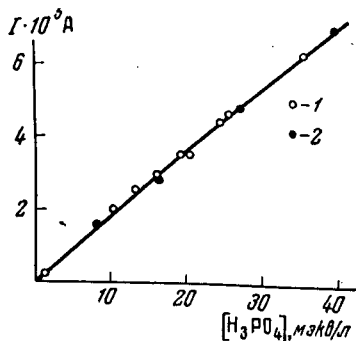


Рис. 7

Рис. 6. Кривая буферной емкости фосфатного раствора, рассчитанная для 0,15 N раствора фосфата

Рис. 7. Зависимость предельных токов кривых, измеренных на капельном электроде в фосфатных растворах, от концентрации молекул фосфорной кислоты: 1 — для растворов с $H_2C_2O_4$; 2 — для растворов без $H_2C_2O_4$

связано с ростом рН зависимостью, приведенной на рис. 6. Сначала, при увеличении рН от 2,5, оно невелико, затем становится значительным, а по достижении рН $\approx 4,5$ величина $[H_3PO_4]^s$ падает практически до нуля. Тогда уравнение (6) переходит в уравнение $i_d = k_3 [H_3PO_4]$, а ток принимает предельное значение i_d . Подтверждением правильности объяснения природы полярографических волн, измеренных в фосфатных буферных растворах, при помощи (6) является прямолинейность кривой i_d — $[H_3PO_4]$, полученной для растворов с рН от 2,6 до 3,4 (рис. 7).

С этим выводом согласуются также полученные нами данные о зависимости предельных токов от высоты ртутного столба. Измерения показали, что в условиях настоящей работы предельные токи в фосфатных растворах, содержащих $H_2C_2O_4$, пропорциональны квадратному корню из высоты ртутного столба, т. е. имеют диффузионный характер.

В суммарном процессе восстановления щавелевой кислоты участвуют ионы водорода (см. выше схему восстановления). Поэтому вблизи поверхности ртутной капли по мере роста отрицательного потенциала происходит обеднение раствора донорами протонов. При этом, если восстановление щавелевой кислоты имеет место в фосфатном буферном растворе, то, как было показано выше, донорами водорода являются молекулы H_3PO_4 и концентрация их в приэлектродном слое уменьшается. Это снижает скорость восстановления щавелевой кислоты, так как наступает концентрационная поляризация по H_3PO_4 , и величины предельных токов оказываются зависимыми от рН растворов.

В общем случае зависимость токов восстановления щавелевой кислоты на поверхности ртутной капли от $[H^+]$ легко вывести из уравнения (1),

заменив $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ на $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^s$ и выразив последнюю через $K_{\text{дисс}}$ щавелевой кислоты:

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^s = \frac{1}{K_{\text{дисс}}} [\text{H}^+]^s [\text{HC}_2\text{O}_4^-]^s.$$

Тогда

$$i = k_4 [\text{H}^+]^s [\text{HC}_2\text{O}_4^-]^s e^{-\alpha \varphi F / RT}. \quad (7)$$

В исследованных условиях общая концентрация щавелевой кислоты была достаточно велика по сравнению с концентрацией ионов H^+ , поэтому обеднение приэлектродного слоя ионами водорода вызывает только понижение концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ вследствие перехода молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в ионы HC_2O_4^- , сумма же концентраций молекул и ионов щавелевой кислоты остается постоянной.

Переход $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в HC_2O_4^- приводит к выполнению неравенства $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^s \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-]^s$, а из постоянства суммы этих концентраций следует, что при этом $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]^s = \text{const}$, т. е. (7) можно записать в виде:

$$i = k_5 [\text{H}^+]^s e^{-\alpha \varphi F / RT}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что в описанных условиях процесс восстановления щавелевой кислоты протекает так, что формально его можно уподобить реакции выделения водорода, и поэтому зависимость предельных токов от pH в фосфатных буферных растворах, содержащих щавелевую кислоту, можно рассчитать подобно тому, как это было сделано для случая фосфатных растворов без добавок щавелевой кислоты. Следовательно, значения этих предельных токов должны быть пропорциональны объемной концентрации H_3PO_4 и совпадать со значениями i_d чистых фосфатных буферных растворов, характеризуемых теми же значениями $[\text{H}_3\text{PO}_4]^*$. Опыт показывает, что такое совпадение имеет место (рис. 7).

Таким образом зависимость предельных токов восстановления щавелевой кислоты от pH в условиях опытов настоящей работы связана с участием ионов водорода в суммарном процессе и не противоречит выводу об электронном механизме реакции.

Кута [15] указывает, что выводы опубликованной нами ранее работы [19] противоречат полученным им результатам и что в работе [18] не приведены некоторые условия опытов, которые позволили бы выяснить причины этих противоречий.

По характеру статьи в ДАН СССР нельзя было указать подробности эксперимента в [18]; эти данные приводятся в настоящей работе. Однако уже из [18] следовало, что противоречий с выводами Кута нет, поэтому его возражения остаются нам не совсем понятными. Напротив, наш основной вывод, что восстановлению подвергаются не анионы, а недиссоциированные молекулы щавелевой кислоты, кладется Кута в основу его расчетов.

Поскольку в наших опытах силы тока были малы по сравнению с предельным током, то, независимо от абсолютного значения скорости установления равновесия между молекулами и анионами щавелевой кислоты, это равновесие не могло быть нарушено протекающим электрохимическим процессом. Поэтому наши методы расчета концентраций молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, входящих в кинетические уравнения, были вполне обоснованы.

На первый взгляд кажется, что имеется противоречие в вопросе о природе предельных токов: а именно, мы пришли к выводу о том, что предельные токи определяются наступлением концентрационной поляризации по донорам протонов, в то время как Кута нашел, что предельные токи зависят от скорости образования молекул глиоксеновой кислоты. Однако противоречие это полностью объясняется различием в условиях проведения опытов, которые определяли различную природу предельных токов, наблюдавшихся в обоих случаях.

Целью исследования [18] было не выяснение природы предельных токов восстановления $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на капельном электроде в общем случае, а стремление показать, что,

* Буферная емкость по щавелевой кислоте в условиях опытов была мала по сравнению с буферной емкостью по фосфорной кислоте, так как, хотя общая концентрация щавелевой кислоты была достаточно большой, тем не менее концентрации недиссоциированных молекул ее была значительно меньше концентрации молекул H_3PO_4 . Кроме того, буферная емкость по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ могла не сказываться еще и потому, что равновесие между ее ионами и молекулами, возможно, наступало не мгновенно, а с ограниченной скоростью. Поэтому при расчете экспериментальных данных буферная емкость по щавелевой кислоте не учитывалась.

несмотря на то, что в первичном акте процесса восстановления ионы H^+ не участвуют, расходование их в суммарном процессе может все же существенно влиять на форму поляризационных кривых.

Поэтому в нашей работе были использованы растворы с малой буферной емкостью, чтобы сделать ощутимым сдвиг рН в околоэлектродном слое, вызванный протеканием процесса восстановления. В работе Кута измерения проводились в растворах с высокой буферной емкостью. Расчет показывает, что на одно и то же количество $H_2C_2O_4$ в условиях работы [15] приходится по меньшей мере в пять раз больший запас буферной емкости, чем в условиях нашей работы. Поэтому, естественно, что в последнем случае могли возникнуть концентрационные ограничения по донорам протонов, что в действительности имело место и было подтверждено расчетом (рис. 7), но не сказывалось в опытах Кута.

Тот факт, что недостаточная буферная емкость раствора в случаях, когда в реакции участвуют ионы H^+ , может существенно изменять картину полярографического восстановления, указывается и в работе Кута, а также подтверждается работой Рютчи и Трюмплера [29], показавших, что важную роль при этом играет изменение рН в околоэлектродном слое.

Что касается систем с более высокой буферной емкостью, то они в настоящей работе не исследовались, так что никаких заключений по природе предельных токов в этих системах не могло быть сделано. Данные Кута для хорошо забуференных растворов действительно показали, что предельные токи в этом случае определяются скоростью реакции рекомбинации ионов в молекулы $H_2C_2O_4$, что, однако, сохраняет в силе основной вывод настоящей работы о восстановлении щавелевой кислоты, как о медленном электрохимическом процессе, характеризуемом определенными значениями константы скорости и постоянной α . Эти результаты не могли бы быть получены на основании одних измерений предельных токов.

Приведенные соображения показывают, что наиболее полное представление о механизме реакции можно получить при одновременном исследовании как скорости самого процесса, так и природы предельных токов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследование восстановления глиоксильной кислоты, являющейся продуктом электровосстановления щавелевой кислоты, проводилось методом снятия поляризационных кривых на ртутном-капельном электроде. Кривые измерялись на фоне 1N KCl при разных концентрациях глиоксильной кислоты. Добавками различных количеств HCl или KOH обеспечивались различные значения рН исследуемых растворов.

Измерения показали, что для растворов с $pH < 4$ на полярограммах наблюдается одна волна*, причем с ростом рН потенциал полуволны сдвигается в отрицательную сторону в соответствии с кривой 1 рис. 8, а высота волны возрастает. При $pH = 4,3$ появляется вторая волна, для которой $\varphi_{1/2} = -1,320$ V по нормальному каломельному электроду. Дальнейшее увеличение рН от 4,3 до 10 приводит к исчезновению первой волны и к росту высоты второй волны, причем $\varphi_{1/2}$ последней не зависит от рН, как это видно из кривой 2 рис. 8.

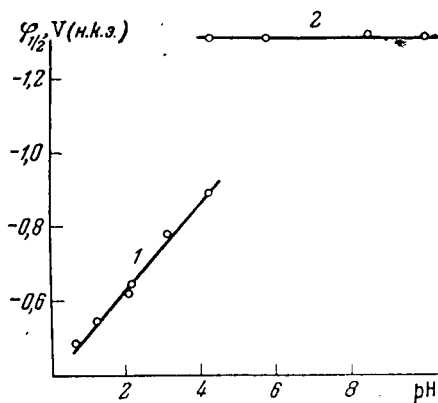


Рис. 8. Зависимость потенциалов полуволны растворов глиоксильной кислоты от рН: 1 — для первой волны, 2 — для второй волны

* За этой волной следует волна, отвечающая восстановлению ионов водорода.

Подробное исследование процесса восстановления глиоксиловой кислоты выходило за рамки настоящей работы. Здесь только следует указать, что описанная зависимость процесса восстановления глиоксиловой кислоты от pH не является исключением. Аналогичные явления наблюдаются и при электровосстановлении некоторых кетокислот, непредельных и ароматических альдегидов и кетонов [30—38].

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

Выводам настоящей работы о том, что на ртутном катоде щавелевокислые соли в нейтральных и щелочных растворах не восстанавливаются, противоречили данные Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой [39] о восстановлении твердого оксалата кальция на катодах из ртути и амальгамированного свинца. Позднее Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова [40] признали

невоспроизводимость своих результатов, не процитировав, однако, работ [17], [41], где значительно раньше было показано отсутствие способности CaC_2O_4 к восстановлению.

Для доказательства того, что твердый оксалат кальция на ртутном катоде не восстанавливается, в настоящей работе были измерены поляризационные кривые на стационарном ртутном электроде в 1 М растворах CaCl_2 , содержащих твердый CaC_2O_4 в виде суспензии (0,8 г на 100 мл раствора).

Перед измерением суспензия над ртутью насыщалась водородом и поляризовалась током $20 \cdot 10^{-5}$ А в течение 18 час.,

затем ртуть сменялась и поляризация продолжалась еще 20 час., после чего ртуть сменялась еще раз, поляризовалась в течение часа и только после этого производилось измерение. В результате предварительной поляризации раствор подщелачивался и pH его становилось равным $11 \pm 0,2$.

Измерения показали, что поляризационные кривые, измеренные в растворах CaCl_2 в присутствии суспензии оксалата кальция (рис. 9, кривая 1), несколько отличны от кривых для растворов CaCl_2 без добавок. Это отличие, однако, как удалось показать, не связано с восстановлением CaC_2O_4 . Действительно, измерения в растворе CaCl_2 , содержащем суспензию сульфата кальция при том же значении pH, приводят к кривой (рис. 9, кривая 2), совпадающей с кривой, измеренной в растворах с твердым CaC_2O_4 (кривая 1 рис. 9).

Некоторое изменение вида поляризационной кривой, измеренной в растворе CaCl_2 в присутствии суспензии CaC_2O_4 или CaSO_4 , по сравнению с кривой для раствора CaCl_2 без добавок связано, по-видимому, со снижением перенапряжения водорода при наличии твердого осадка.

Другим подтверждением отсутствия способности оксалата кальция к восстановлению является то, что в растворе после длительной поляризации качественно не удалось обнаружить наличия глиоксалата кальция. Применявшаяся для этого смесь водного раствора индола (1 : 1000) и концентрированной H_2SO_4 дала отрицательную реакцию на глиоксалат. Такой метод, вопреки соображениям, высказанным в работе [40], можно считать достаточно надежным, так как контрольный опыт показал, что реакция с индолом очень чувствительна даже к следам глиоксалата кальция, добавленного к исследуемому раствору.

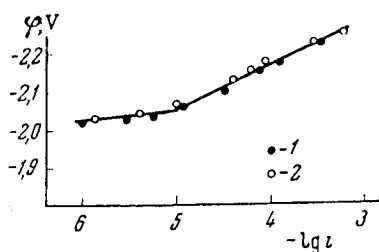


Рис. 9. Кривые $\varphi - \lg i$, измеренные на стационарном электроде в суспензиях: 1 — CaC_2O_4 в CaCl_2 ; 2 — CaSO_4 в CaCl_2

Все приведенные соображения являются доказательством того, что оксалат кальция на ртутном катоде не восстанавливается.

Благодарю А. Н. Фрумкина и В. С. Багоцкого за ценную помощь в работе и обсуждение результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано восстановление щавелевой кислоты на ртутном катоде. Показано, что при этом анионы щавелевой кислоты не восстанавливаются. Восстановлению подвергаются недиссоциированные молекулы кислоты, причем замедленной стадией процесса является стадия присоединения первого электрона к молекуле $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Показано, что в определенных условиях при восстановлении щавелевой кислоты на капельном ртутном электроде предельные токи зависят от концентрации доноров протонов в растворе. Последнее объясняется наличием в этих условиях концентрационной поляризации по донорам протонов и не противоречит выводу о замедленном протекании стадии разряда молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3. Найдены закономерности, проявляемые при восстановлении глиоксильной кислоты на ртутном катоде.

4. Найдено, что твердый оксалат кальция на ртутном катоде не восстанавливается.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
12.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Baug, Zs. Elektrochem., 37, 254, 1931.
2. Н. В. Молодзеевская, Авт. свидет. № 67140, 1940
3. С. А. Войткевич, Непрямое электровосстановление щавелевой и салициловой кислот, Диссертация, Москва, 1949.
4. S. Avery, B. Dales, Ber., 32, 2233, 1899.
5. Б. П. Ершов, Г. Н. Пятинская, Журн. хим. пром. 18, 13, 1941.
6. J. Tafel, G. Friedrichs Ber., 37, 3187, 1904.
7. P. Gerasimenko, Zs. Elektrochem., 34, 129, 1928.
8. И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова, М. К. Шенникова, Журн. физ. химии, 23, 1292, 1949.
9. A. Winkel, G. Proske, Ber., 69, 1917, 1936.
10. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1688, 1952.
11. С. А. Войткевич, Журн. физ. химии, 26, 869, 1952.
12. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ДАН, 57, 45, 1947.
13. В. В. Листопадов, Роль потенциала нулевого заряда при электрогидрировании, Диссертация, Новочеркасск, Политехн. институт, 1953; В. В. Листопадов, Л. И. Антропов, Науч. труды Новочеркасского политехн. ин-та, 34 (48), 87, 99, 1956.
14. М. И. Боброва, П. Н. Соколов, Журн. общ. химии, 21, 1774, 1951.
15. J. Kuta, Chem. Listy, 49, 261, 1467, 1955, сборник Чех. хим. работ. «Химия», 21, 697, 1956.
16. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 82, 93, 1952
17. Г. М. Флорианович, Электровосстановление анионов на ртутном катоде, Диссертация, Москва, 1951.
18. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, 997, 1951.
19. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
20. З. А. Иофа, А. Н. Колычев, Журн. физ. химии, 14, 58, 1940.
21. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 22, 1466, 1948.
22. В. С. Багоцкий, Кинетика выделения водорода на ртути, Диссертация, Москва, 1947.
23. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 27, 1663, 1953.
24. M. Stackelberg, W. Stracke, Zs. Elektrochem., 53, 118, 1949.
25. H. A. Laitinen, S. Wawzonek, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 1765, 2365, 1942.
26. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фошин, ДАН, 90, 581, 1953.
27. С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 79, 85, 1951.
28. Л. И. Антропов, М. Г. Смирнова, Журн. физ. химии, 29, 850, 1955.

29. P. Rüetschi, G. Trümpler, *Helv. Chim., Acta*, **35**, 1021, 1486, 1957, 1952.
30. O. H. Müller, I. P. Baumberger, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 590, 1939.
31. R. Brdička, *Col. Czech. Chem. Comm.*, **12**, 212, 1947.
32. М. Б. Нейман, М. И. Гербер, *Журн. анал. химии*, **2**, 135, 1947.
33. И. А. Коршунов, Л. И. Сазонова, *Журн. физ. химии*, **23**, 202, 1949.
34. R. A. Day, S. R. Milliken, W. D. Shults, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2741, 1952.
35. Dale M. Coulson, William R. Crowell, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1290, 1952.
36. C. Johnson, C. Overberger, W. Seagers, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1495, 1953.
37. И. А. Коршунов, Ю. В. Водзинский, *Журн. физ. химии*, **27**, 1152, 1953.
38. L. Holleck, H. Marsen, *Zs. Elektrochem.*, **57**, 301, 1953.
39. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, *Журн. физ. химии*, **22**, 1511, 1948.
40. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев, *Журн. физ. химии*, **29**, 480, 1955.
41. А. И. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Бароцкий, *Журн. физ. химии*, **25**, 1119, 1951.

THE REDUCTION OF OXALIC ACID AT THE MERCURY ELECTRODE

G. M. Florianovich

Summary

With the aid of polarization measurements at the dropping mercury electrode in regions far from the onset of concentration polarization the mechanism has been investigated of the cathode reduction of oxalic acid. The dependence of the potential on the current density, the solution pH and the $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ concentration in the pH range 1.5—4, after correcting for hydrogen currents is expressed by the equation: $i = K [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] e^{-\alpha F/RT} ([\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ being the concentration of the undissociated $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ molecules). Hence the slow stage of the reaction is the addition of the first electron to the $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ molecule. Hydrogen ions do not take part in the slow stage.

Polarographic limiting current measurement are in agreement with the electronic mechanism of that reaction.

It was found that oxalates, both anions and solid Ca-oxalate, are not reduced at the mercury cathode.

Information has been obtained on the polarographic reduction of glyoxalic acid.