

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ФЛОРИАНОВИЧ и академик А. Н. ФРУМКИН

**О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ
НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Основным продуктом электровосстановления щавелевой кислоты на катодах с высоким водородным перенапряжением является глиоксиловая кислота. Механизм этого процесса до сих пор однозначно не установлен. Ряд авторов связывает восстановление щавелевой кислоты с разрядом ионов водорода ^(1, 2), другие предполагают электронный механизм процесса ^(3, 4).

С целью выяснения механизма восстановления щавелевой кислоты в настоящей работе были определены: зависимость потенциала φ при постоянной плотности тока i от концентрации недиссоциированных молекул щавелевой кислоты $[H_2C_2O_4]$, выражаемая величиной $\frac{\partial \varphi}{\partial \lg [H_2C_2O_4]}$; зависимость от pH раствора, выражаемая величиной $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH}\right)_{[H_2C_2O_4]}$, а также наклон кривых $\varphi - \lg i$. Эти зависимости находились из кривых $\varphi - \lg i$, измеренных на капельном электроде. По полученным данным, наклон кривых $\varphi - \lg i$ составляет при $pH < 1,5$ 120 мв, при pH от 1,5 до 4 90—100 мв.

На рис. 1 приведены значения потенциалов при средней плотности тока $i = 1,7 \cdot 10^{-4}$ а/см² для растворов с различным содержанием щавелевой кислоты в присутствии KCl (до 1 N концентрации) и разных количеств HCl, KOH и NaH_2PO_4 в зависимости от величины $-\lg [H_2C_2O_4]$. Значения pH, соответствующие каждой экспериментальной точке, приведены на кривой. Концентрация недиссоциированных молекул $[H_2C_2O_4]$ была рассчитана из общей аналитической концентрации $H_2C_2O_4$ и pH раствора с помощью константы диссоциации щавелевой кислоты $K_{дис} = 3,8 \cdot 10^{-2}$. На нижней кривой находятся точки, относящиеся к $pH < 1,5$, на верхней — для pH от 1,5 до 4. Как видно из рисунка, точки для всех pH от 1,5 до 4 лежат на одной прямой. Это является доказательством того, что при $pH > 1,5$ потенциал при постоянной плотности тока при условии $[H_2C_2O_4] = \text{const}$ не зависит от pH раствора, т. е. $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial pH}\right)_{[H_2C_2O_4]} = 0$. В более кислой области проявляется некоторое влияние pH на процесс восстановления щавелевой кислоты, как это видно из сравнения верхней и нижней кривых. По данным рис. 1, $\frac{\partial \varphi}{\partial \lg [H_2C_2O_4]} = 100$ мв при $1,5 < pH < 4$. Таким образом, результаты, полученные при $pH > 1,5$, могут быть выражены уравнением:

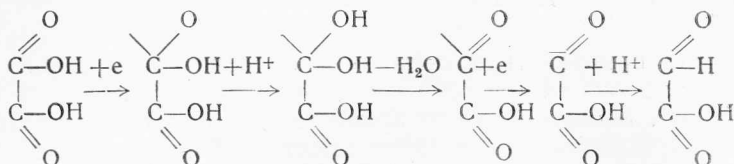
$$i = k [H_2C_2O_4] e^{-\alpha \varphi F / RT}, \quad (1)$$

где k и α = постоянные ($\alpha \approx 0,6$).

Вместо $[H_2C_2O_4]$ в уравнение (1) можно ввести также $[H_2C_2O_4]_s$ — поверхностную концентрацию недиссоциированных молекул щавелевой кислоты, так как адсорбируемость последней невелика и концен-

трация ее на поверхности должна быть пропорциональна концентрации в приэлектродном слое раствора. Последняя же при малых плотностях тока, к которым относятся данные рис. 1, не отличалась от исходной концентрации раствора.

Из применимости уравнения (1) следует, что в области pH от 1,5 до 4 реакцией, определяющей скорость процесса восстановления щавелевой кислоты на ртутном катоде, является присоединение электрона к молекуле щавелевой кислоты, а водород в ней не участвует. Последующее присоединение ионов водорода и электрона приводит к образованию глиоксиловой кислоты (с возможным побочным образованием дикетоянтарной и винной кислот за счет димеризации и восстановления промежуточных продуктов):



Для объяснения влияния pH на восстановление $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в области $\text{pH} < 1,5$ можно предположить, что в более кислых растворах происходит предварительное присоединение иона водорода к молекуле щавелевой кислоты с образованием положительно заряженного комплекса.

Измерения на ртутном капельном электроде показали, что в содержащих щавелевую кислоту фосфатных буферных растворах можно получить четкие полярографические волны. При этом оказалось, что высоты этих волн зависят не только от концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, но и от pH, убывая до нуля при увеличении pH от 2,5 до 4,5. Для объяснения этой зависимости были измерены полярографические кривые для случая выделения водорода из чистых фосфатных буферных растворов. Эти кривые показывают ту же зависимость высот волн от pH, что и кривые

растворов, содержащих щавелевую кислоту, но сдвинуты по сравнению с последними приблизительно на 200 мВ в сторону более отрицательных потенциалов.

В случае разряда ионов водорода из буферного раствора величина тока определяется диффузией донора водорода к поверхности электрода. Для смеси $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{HCl}$ выражение для тока можно написать в виде:

$$i = k' ([\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{H}_3\text{PO}_4]^S), \quad (2)$$

где $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ — объемная концентрация, а $[\text{H}_3\text{PO}_4]^S$ — концентрация H_3PO_4 в приэлектродном слое раствора.

Из (2) видно, что предельные токи выделения водорода из фосфатного буферного раствора, соответствующие такому сдвигу pH в

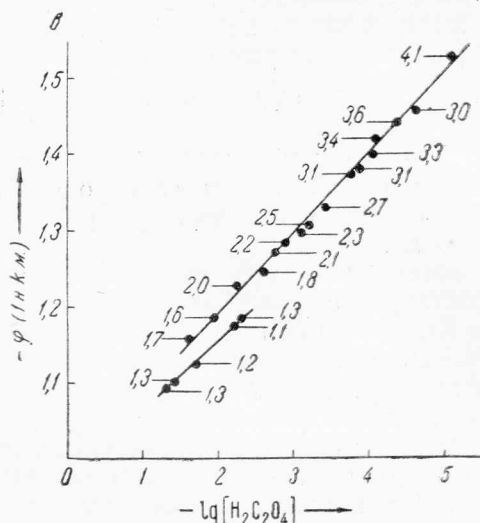


Рис. 1. Зависимость потенциала при $i = 1,7 \cdot 10^{-4}$ а/см² в растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии HCl , KOH , NaH_2PO_4 и KCl от логарифма концентрации недиссоциированных молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

приэлектродном слое, при котором величина $[H_3PO_4]^S$ делается очень малой, должны быть пропорциональны объемной концентрации недиссоциированных молекул фосфорной кислоты. Пропорциональность предельных токов значениям $[H_3PO_4]$, определенным с помощью кривой буферной емкости фосфатного раствора, рассчитанной по константе диссоциации H_3PO_4 , иллюстрируется рис. 2, 1. На этом же рисунке даны значения рН растворов.

Ту же зависимость предельных токов от $[H_3PO_4]$ для случая фосфатных растворов, содержащих щавелевую кислоту, иллюстрируют точки 2 рис. 2. Из этого

рисунка видно, что все точки, выражающие зависимость высот волн от $[H_3PO_4]$, как для чистых фосфатных буферных растворов, так и для таких же растворов с добавкой щавелевой кислоты, падают на одну прямую. Наличие такой общей зависимости объясняется, если учесть, что при достаточных плотностях тока происходит понижение концентрации ионов водорода в приэлектродном слое из-за участия их в конечных стадиях восстановления

щавелевой кислоты и, следовательно, переход молекул $H_2C_2O_4$ в ионы $HC_2O_4^-$. Суммарное содержание щавелевой кислоты при этом остается неизменным, так как в условиях наших опытов предельный ток по щавелевой кислоте был значительно больше предельного тока по водороду. При пониженных концентрациях недиссоциированных молекул $H_2C_2O_4$ уравнение (1) приводится к виду, выражающему пропорциональность тока восстановления концентрации ионов водорода. Действительно, концентрация молекул щавелевой кислоты в приэлектродном слое находится из соотношения:

$$[H_2C_2O_4]^S = \frac{1}{K_{\text{дис}}} [H^+]^S [HC_2O_4^-]^S, \quad (3)$$

а так как сумма концентраций молекул и анионов постоянна, то в случае, когда $[H_2C_2O_4] \ll [HC_2O_4^-]$, $[HC_2O_4^-] = \text{const}$, и из уравнений (1) и (3) находим:

$$i = k_1 [H^+]^S e^{-\alpha \varphi F / RT}. \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет такой вид, как будто бы на катоде происходил процесс восстановления ионов водорода с измененным значением фактора пропорциональности, что и объясняет зависимость величины предельного тока при восстановлении щавелевой кислоты от буферной емкости раствора.

Таким образом, явления при электровосстановлении щавелевой кислоты полностью объясняются, если принять, что первичный акт, определяющий скорость процесса в целом, состоит в присоединении электрона к молекуле щавелевой кислоты и водород в нем не участвует, ионы же водорода тратятся за счет присоединения к первичным продуктам электролиза.

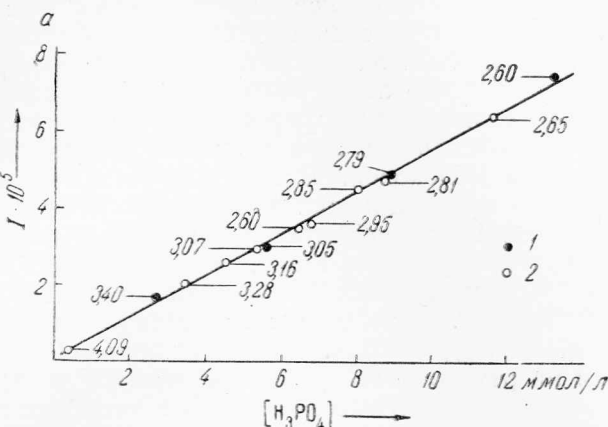


Рис. 2. Зависимость предельных токов от концентрации H_3PO_4 . 1 — для растворов $NaH_2PO_4 + HCl + KCl$; 2 — для растворов $H_2C_2O_4 + NaH_2PO_4 + HCl$ (или KOH) + KCl

То обстоятельство, что молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ восстанавливаются легче анионов HC_2O_4^- , представляется естественным с точки зрения теории замедленного разряда. Действительно, при потенциалах, при которых происходит восстановление щавелевой кислоты, поверхность ртути заряжена отрицательно и концентрация аниона в поверхностном слое понижена по сравнению с объемной согласно уравнению:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_s = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] e^{\psi_1 F/RT}, \quad (5)$$

где ψ_1 — потенциал в точке, где находится анион во время разряда, имеющий отрицательное значение. Уравнение (5) не учитывает возможного влияния специфической адсорбции.

Основной вывод настоящей работы о природе первичного акта электровосстановления находится в согласии с результатами исследования механизма электровосстановления кислорода и перекиси водорода, проведенного в лаборатории электрохимии МГУ В. С. Багоцким и И. Е. Яблоковой. В этих случаях первичный акт также заключается в присоединении электрона к молекулам O_2 или H_2O_2 , причем в первом случае образуется ион O_2^- , а во втором $\text{OH} + \text{OH}^-$. Эти первичные продукты электровосстановления присоединяют ионы водорода в последующих стадиях. Как и в случае щавелевой кислоты, восстановлению подвергается молекула H_2O_2 , а не ион HO_2^- .

К выводу, согласно которому первичный акт электровосстановления на ртутном электроде заключается в присоединении электрона, пришли также Штакельберг и Штраке⁽⁵⁾, с одной стороны, Лайтинен и Вавзоне⁽⁶⁾, с другой, изучавшие электровосстановление некоторых углеводородов и галоидозамещенных, необратимые потенциалы электровосстановления которых не зависят от pH раствора.

При восстановлении многих кислородсодержащих соединений, как альдегиды, кетоны, нитросоединения, наблюдается, однако, зависимость потенциала восстановления от pH раствора. Последняя объясняется, возможно, тем, что восстановлению подвергаются не нейтральные молекулы M, а образующиеся присоединением к ним иона водорода катионы MH^+ , концентрация которых при заданной концентрации H^+ , очевидно, зависит от pH раствора, сам же электрохимический акт и в этом случае заключается в переходе электрона. Восстановление катионов с точки зрения использования электрического поля в поверхностном слое особенно вероятно, так как концентрация их в поверхностном слое вблизи отрицательно заряженной поверхности металла повышена по сравнению с объемной.

Приведенные соображения относятся, в первую очередь, к электровосстановлению на катодах из металлов, слабо адсорбирующих водород, как ртуть или свинец. На катодах типа платины или никеля, на поверхности которых при потенциалах электровосстановления имеются значительные количества адсорбированного водорода, реакция восстановления может идти с участием атомов последнего.

Выражаем свою признательность В. С. Багоцкому за участие в обсуждении полученных результатов.

Поступило
4 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Негасименко, Zs. f. Elektrochem., 34, 129 (1928). ² И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова и М. К. Щенникова, ЖФХ, 23, 1292 (1949).
- ³ С. А. Войткевич, Непрямое электровосстановление щавелевой и салициловой кислот, Диссертация, М., 1949. ⁴ Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова, ДАН, 57, 45 (1947). ⁵ M. Stackelberg u. W. Stracke, Zs. f. Elektrochem., 53, 118 (1949). ⁶ H. A. Laitinen and S. Wawzonek, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 1765, 2365 (1942).