ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 1

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТИ

Г. М. Флорианович

В статье В. В. Листопадова и Г. И. Антропова [1] об электровосстановлении щавелевой кислоты результаты, полученные для ртутного электрода, объясняются при предположении, что катодная реакция протекает при участии как молекул, так и анионов щавелевой кислоты, причем предполагается также, что восстановление этих частиц совершается за счет первичного присоединения ионов водорода, активированных в двойном слое в процессе разряда.

Такой вывод расходится с выводом наших прежних работ [2, 3] по электровосстановлению щавелевой кислоты на ртутном электроде, в соответствии с которыми первичным актом в процессе электровосстановления щавелевой кислоты является присоединение первого электрона к недиссоциированным молекулам $H_2C_2O_4$.

Сравнивая результаты работ [1] и [2], В. В. Листопадов и Л. И. Антропов делают вывод, что уравнение, используемое в нашей работе [2] для объяснения опытных закономерностей, является частным случаем уравнения, используемого в работе [1], и потому оправдывается лишь при некоторых условиях. При этом как в трактовке наших результатов, так и в представлениях, развиваемых в работе [1], авторы допускают ряд неточностей, на что мы хотим обратить внимание.

Рассмотрим уравнения, к которым приводят теории, принятые для объяснения опытных данных в работах [1] и [2,3]. Представление о замедленном присоединении первого электрона к молекуле $H_2C_2O_4$ дает следующее уравнение для потенциала ртутного электрода [2,3]:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{HA}, \qquad (1)$$

где i — плотность катодного тока и c_{HA} — концентрация недиссоциированных молекул $H_2C_2O_4$.

Предположение же о замедленном присоединении протонов, которое может иметь место как для молекул, так и анионов щавелевой кислоты, приводит, по мнению авторов работы [1], к уравнению:

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F} \ln (1 + \beta g c_R^{\beta}) - \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \text{pH}, \qquad (2)$$

где c_R — общая аналитическая концентрация щавелевой кислоты в растворе, а g и β — постоянные, равные для ртутного электрода соответственно 10^{-2} и 0,53.

Не рассматривая пока подробно вывода уравнений (1) и (2), ограничимся ответом на вопрос: как удовлетворяют этим уравнениям опытные данные, полученные в работах [1] и [3].

Проверка уравнения (1) показала, что оно удовлетворительно описывает все экспериментальные данные, относящиеся к области pH от 1,5 до 4, о чем сообщалось еще в работе [3]. Правда, по мнению В. В. Листопадова и Л. И. Антропова [1], полученные ими данные не удовлетворяют уравнению (1). В действительности, однако, рассмотрение результатов их работы показывает, что не подчиняются уравнению (1) только данные, полученные при pH 0,07; 0,67 и 1,03, так что вывод о справедливости уравнения (1) в области pH от 1,5 до 4 остается в силе *. Сказанное подтверждается рассчитанными нами данными, приведенными на рис. 1.

Следует отметить, что, проводя расчет по уравнению (1), авторы работы [1] вводят в него поправку, учитывающую долю тока i_{H^+}, расходуемого на процесс выделения водорода, и указывают на неприменимость уравнения (1) без такой поправки. Учет доли тока i_{H^+}, идущего на восстановление ионов H^+, действительно необходим. Однако

* Из этой зависимости выпадают только значения φ для некоторых pH при очень низких i (ниже $3 \cdot 10^{-6}$ А/см^2).

путь, принятый для этого в работе [1], не является единственным. В наших работах [2, 3], а также при расчете данных для рис. 1 соответствующая поправка вводилась путем вычитания из экспериментально определенных значений i величин i_{H^+}, рассчитанных по уравнению

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

описывающему процесс разряда ионов H^+ на ртути (φ — по н. к. э.). Поэтому приведенное в работах [2, 3] уравнение (1), естественно, применимо только после введения таких поправок.

Проверка уравнения (2) показала его пригодность для объяснения экспериментальных результатов как работы [1], так и работ [2,3] в области pH от 1 до 3,8. Такая проверка для данных работ [2,3] проводилась с учетом того, что эти данные уже включают поправки на токи i_{H^+}. Соответствующая кривая приведена на рис. 2.

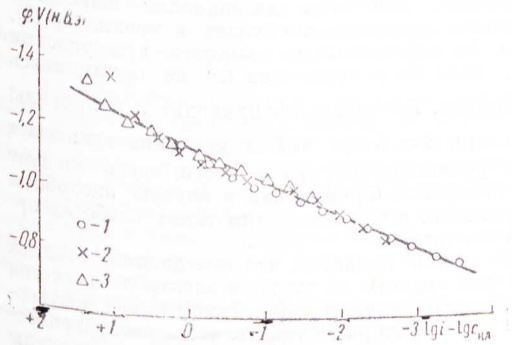

Рис. 1

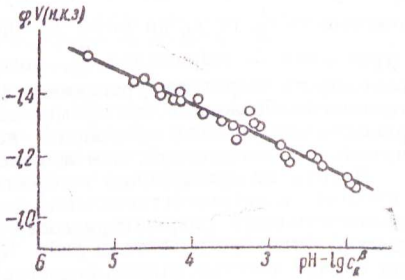

Рис. 2

Рис. 1. Проверка применимости уравнения (1) для объяснения данных, полученных в работе [1]. В значения i внесены поправки на реакцию разряда ионов H^+. Данные относятся к pH: *1* — 1,72, *2* — 2,86; *3* — 3,84

Рис. 2. Проверка применимости уравнения (2) для объяснения данных, полученных в работах [2, 3]. Уравнение (2) использовано в форме, не учитывающей доли тока, идущего на выделение водорода [см. ниже уравнения (4) и (5)]

Из сказанного выше следует, что формально оба уравнения могут быть применены для объяснения опытных закономерностей по электровосстановлению щавелевой кислоты. Однако в пользу уравнения (1) говорит наличие в нем всего лишь одной константы, в отличие от двух констант в уравнении (2). Главное же, что может свидетельствовать о лучшей применимости уравнения (1) по сравнению с уравнением (2) для объяснения механизма электровосстановления щавелевой кислоты — это анализ представлений, лежащих в основе выводов того и другого уравнения.

Вывод уравнения (1), как известно [2, 3], основан на пропорциональности скорости катодной реакции концентрации недиссоциированных молекул щавелевой кислоты. При выводе уравнения (2) общий ток рассматривается авторами работы (1) состоящим из двух слагаемых:

$$i_{H^+} = k_1 c_{H^+} e^{-\alpha_1 \varphi F/RT} \tag{3}$$

и

$$i_{HA} = k_2 c'_R c_{H^+} e^{-\alpha_2 \varphi F/RT}, \tag{4}$$

где i_{HA} — ток электровосстановления щавелевой кислоты, c_{H^+} — концентрация ионов H^+ и c'_R — общая поверхностная концентрация щавелевой кислоты. Далее предполагается, что зависимость c'_R от объемной концентрации щавелевой кислоты c_R подчиняется уравнению Фрейндлиха

$$c_R = k c_R^{\beta}, \tag{5}$$

а также принимается, что $k \frac{k_2}{k_1} = g$ и $\alpha_1 = \alpha_2$.

Уравнение (2) получается при суммировании уравнений (3) и (4) с учетом уравнения (5). Ошибочность такого вывода состоит в том, что если, как это принимается

авторами работы [1], в реакции восстановления $H_2C_2O_4$ принимают участие все частицы щавелевой кислоты, а суммарная скорость реакции определяется скоростью присоединения ионов H^+ к этим частицам, то ток должен состоять по крайней мере из двух слагаемых

$$i'_{HA} = k_3 c_{HA} c_{H^+} e^{-\alpha_4 \varphi F/RT} \tag{6}$$

и

$$i''_{HA} = k_4 c_A c_{H^+} e^{-\alpha_4 \varphi F/RT}, \tag{7}$$

где c_A — концентрация анионов щавелевой кислоты. Сумма уравнений (6) и (7) могла бы быть эквивалентной уравнению (4) только при условии $\alpha_3 = \alpha_4$ и $k_3 = k_4 = k_2$. Последнее из этих условий, однако, едва ли может выполняться, что особенно наглядно показано в многочисленных работах чешских авторов.

По поводу высказанного в работе [1] соображения о том, что уравнение (1) в определенных условиях (когда отношение константы диссоциации щавелевой кислоты к концентрации ионов H^+ больше единицы) переходит в уравнение (2), следует заметить, что такой переход был бы действительно возможен при условии $c_A = c_R$, однако, только в том случае, если бы в уравнении (2) не принималась зависимость c'_R от c_R по формуле Фрейндлиха. Последнее же приводит к появлению в уравнении (2) выражения c_R^β, которое при $\beta \neq 1$ при любых условиях исключает возможность перехода уравнения (1) в уравнение (2). Кроме того, здесь следует отметить необоснованность применения уравнения Фрейндлиха к случаю адсорбции органических веществ на гладкой поверхности, а тем более для таких слабо адсорбирующихся соединений, как щавелевая кислота.

Исходя из приведенных соображений, можно полагать, что замедленной стадией в процессе электровосстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде является одноэлектронный разряд недиссоциированных молекул $H_2C_2O_4$. Такой вывод подтверждается также результатами работ Кута [4], из которых следует, что в рассматриваемом случае восстановлению подвергаются не ионы, а недиссоциированные молекулы щавелевой кислоты. Возможные причины протекания процесса при $pH < 1{,}5$ и $pH > 4$ по другим механизмам, а также непригодность ряда других объяснений этого процесса при $1{,}5 < pH < 4$ была показана ранее [3].

Поступила
29.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Листопадов и Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, **32**, 2042, 1958.
2. Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **79**, 997, 1951.
3. Г. М. Флорианович, Ж. физ. химии, **31**, 626, 1957.
4. J. Kuta, Chem. listy, **49**, 261, 1467, 1955; Сб. чехосл. хим. работ «Химия», **21**, 697, 1956; Acta chim. Acad. scient. hung. **9**, 119, 1956.