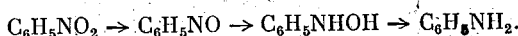


ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ В РЯДУ НИТРОБЕНЗОЛ — АНИЛИН

Л. И. Антропов и Н. Т. Ваграмян

Электровосстановление нитробензола и ряда других ароматических нитропроизводных неоднократно служило предметом исследования, и именно при их изучении были найдены основные количественные закономерности в области электровосстановления органических соединений [1].

Было установлено [2], что электрохимическое восстановление нитробензола в кислых и щелочных растворах протекает по схеме *:



Наблюдения различных авторов показали, что на металлах с высоким перенапряжением (цинк, кадмий и некоторые другие) нитробензол количественно восстанавливается до анилина. На катодах из платины, никеля и железа с низким перенапряжением водорода получается небольшое количество анилина, а основная масса конечных веществ представляет собой фенилгидроксиламин и продукты его изомеризации и превращения в результате химического взаимодействия с нитро- и нитрозобензолом. Таким образом на катодах из платины, никеля и железа электровосстановление фенилгидроксиламина протекает медленнее, чем побочные химические реакции, и процесс восстановления практически заканчивается с его получением.

При восстановлении нитробензола на платине опытные данные, полученные Габбером и Руссом [3], укладываются в уравнение:

$$E = x \frac{RT}{2F} - \frac{I}{kc_R} - \text{const},$$

где E — потенциал электрода, I — сила тока, c_R — концентрация деполяризатора и x — некоторый фактор, больший единицы. При заданном потенциале отношение I/c_R постоянно, т. е. сила тока (скорость электровосстановления) прямо пропорциональна концентрации нитробензола.

В настоящей работе сообщаются результаты, полученные при исследовании электровосстановления в ряду нитробензол — анилин на платиновом электроде, в кислой среде и в атмосфере водорода.

Условия проведения опытов

Как показывает рис. 1, прибор для измерения катодного потенциала, применявшийся в настоящей работе, состоит из двух электролизеров: А, служащего для очистки раствора серной кислоты, и В, в котором производится снятие поляризационных кривых. В катодное пространство В электролизера, заполненное водородом и содержащее необходимое количество спирта или спиртового раствора, соответствующего органического соединения, давлением выделяющегося при электролизе водорода переводится нужный объем серной кислоты, очищенной в электролизере А. Очистка серной кислоты производится в большем отделении а' электролизера А путем шестичасового пропускания тока силой в 0,5 А, причем первые 3 часа платиновая сетка служит анодом, а следующие 3 часа —

* Наиболее обоснованные представления о механизме реакций при электрохимическом восстановлении нитробензола получены в работах В. О. Лукашевича. См., например, Журн. общ. химии, 17, 808, 1947. Редакция

катодом. После поступления серной кислоты в электролизер *B* водород барботирует через католит еще в течение 2 час. Отвод *a''* использовался для определения рН и концентрации кислоты, *b''* — ведет к электроду сравнения.

Перед каждым измерением платиновый катод обрабатывается в отдельном электролизере, наполненном 2 *N* серной кислотой, сначала катодно в течение полчаса, а затем столько же анодно. При такой методике в 2 *N* серной кислоте и в спиртово-серноокислотном растворе, насыщенном электролитическим водородом, получались близкие к теоретическим значения равновесного потенциала.

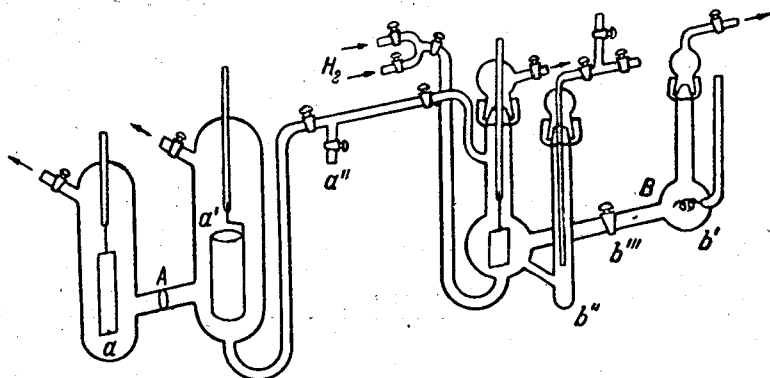


Рис. 1. Прибор для измерения катодного потенциала

Измерения потенциала проводятся против сульфатного электрода: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|2\text{ N H}_2\text{SO}_4$. Во избежание попадания ионов ртути в электролизер между ним и электродом сравнения устанавливаются промежуточные сосуды, соединенные сифонами с двумя запирающими кранами. Разделение катодного и анодного пространства электролизера также осуществляется при помощи крана. Все шлифы и краны смачиваются соответствующими растворами. Прибор помещается в воздушный термостат и измерения производятся при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Измерения потенциала проводились прямым компенсационным методом потенциометром типа Рапса, с зеркальным гальванометром в качестве нуль-инструмента.

До пропускания тока, как правило, измерялся равновесный потенциал, в 2 *N* H_2SO_4 при соблюдении указанных условий была получена величина $0,654 \pm 0,005 \text{ V}$ по литературным данным э. д. с. ячейки $\text{Pt}(\text{H}_2)|2\text{ N H}_2\text{SO}_4|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$ составляет 0,680 V. Такая сходимость должна быть признана вполне удовлетворительной.

Введение в раствор нитробензола, нитрозобензола или фенилгидроксиламина вызывало смещение потенциала при отсутствии тока в электроположительную сторону; наибольшее изменение потенциала было констатировано в случае добавки нитрозобензола. Сдвиг потенциала в общем увеличивается при возрастании концентрации, однако это смещение по своей величине не было достаточно воспроизводимо.

Кривые потенциал — сила тока снимались в направлении возрастания силы тока; причем каждый замер потенциала производился обычно через 2 мин. после включения тока. Изменение концентрации добавки органического соединения вследствие прохождения тока может сказываться только на последних точках кривой, отвечающей минимальной концентрации деполяризатора.

Результаты экспериментов

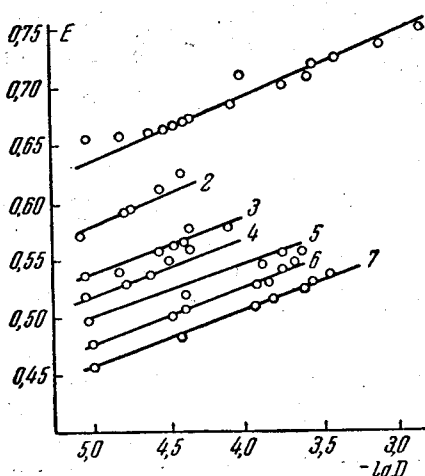
Электровосстановление нитробензола

Нитробензол, так же как и другие органические соединения, вводился в виде спиртового раствора. Были исследованы концентрации в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$.

На рис. 2 представлены результаты поляризационных измерений в ко-

ординатах потенциал-логарифм плотности тока для всех исследованных нами концентраций и для основного раствора (верхняя прямая).

Рис. 2. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при восстановлении нитробензола в спиртово-сернокислотном растворе на платиновом катоде. Температура $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$; 1 — основной раствор; 2 — основной раствор с добавкой $4,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$ нитробензола; 3 — то же с $1,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 4 — то же с $4,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 5 — то же с $1,4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 6 — то же с $2,26 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 7 — то же с $1,4 \cdot 10^{-1} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$.



Как следует из рис. 2, опытные точки, полученные для основного раствора, укладываются на прямую

$$E = a + b \lg D \quad (1)$$

с наклоном $b = 0,06$.

Необходимо отметить, что при недостаточном насыщении системы водородом и при отсутствии предварительной электрохимической обработки платинового катода получались наклоны от 0,1 до 0,15 V.

Введение нитробензола в области малых токов снижает катодный потенциал, однако опытные точки снова укладываются в полулогарифмические прямые с тем же примерно наклоном. При высоких токах, как и следовало ожидать, наблюдается отклонение (тем раньше, чем меньше концентрация) от прямолинейной зависимости, и значения потенциала катода в растворах, содержащих нитробензол, приближаются к значениям потенциала, полученным в основном растворе.

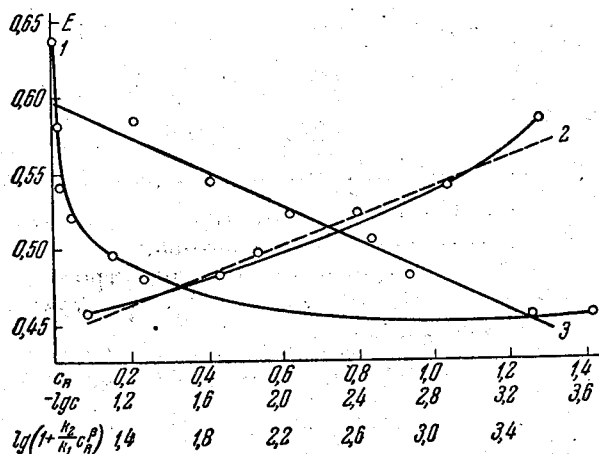


Рис. 3. Зависимость потенциала платинового катода от концентрации нитробензола

$$D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ A / cm}^2,$$

$$\frac{k_2}{k_1} 1 \cdot 10^4, \quad \beta = 0,86.$$

$$1 - E - c_R;$$

$$2 - E - \lg c_R;$$

$$3 - E - \lg \left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^\beta \right)$$

Для прямолинейных участков $E - \lg D$ кривых была вычерчена зависимость потенциала, при заданной силе тока, от концентрации деполя-

ризатора (рис. 3). Если откладывать потенциал E , как функцию логарифма концентрации деполяризатора $\lg c_R$, то получается зависимость, близкая к прямолинейной, однако наклон этой прямой несколько меньше, чем наклон прямых $E - \lg D$. Это указывает на то, что концентрация деполяризатора входит в кинетические уравнения не в первой степени, а в дробной, равной 0,87. На этом основании было рассчитано значение $\frac{k_2}{k_1}$ в уравнении (2)*

$$E = a' + \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{D}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^\beta} \quad (2)$$

и построена зависимость $E - \lg(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^\beta)$.

Как следует из рис. 3, в этих координатах все опытные точки располагаются на прямой с наклоном, равным наклону прямых $E - \lg D$. Продолжение прямой до нулевой концентрации дает величину катодного потенциала для основного раствора, которая в пределах нескольких милливольт совпадает со значением, найденным опытным путем.

Электровосстановление нитрозобензола

Так же как и в случае добавок нитробензола, введение нитрозобензола, не нарушая при малых токах прямолинейной зависимости между потенциалом и логарифмом плотности тока, в сильной степени смещает потенциал катода в электроположительную сторону (рис. 4). При концентрации

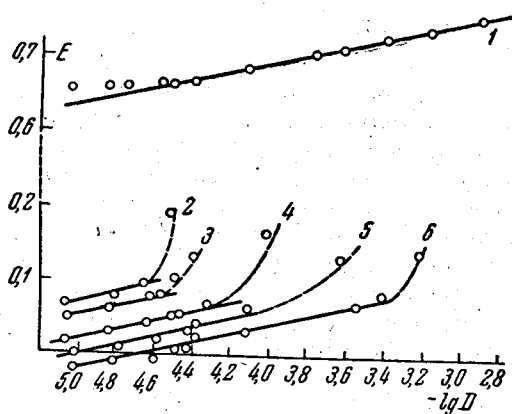


Рис. 4. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при восстановлении нитрозобензола в спиртово-сернокислотном растворе на платиновом катоде. Температура $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$; 1 — основной раствор; 2 — основной раствор с добавкой $2,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$ нитрозобензола; 3 — основной раствор $8,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 4 — то же с $2,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 5 — то же с $3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$; 6 — то же с $1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$

$1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$ это смещение составляет около 0,7 V. Вычерчивание потенциала против логарифма плотности тока дает прямую с наклоном, практически не зависящим от концентрации деполяризатора.

Как показывает рис. 5, и в случае электровосстановления нитрозобензола скорость реакции оказывается пропорциональной не c_R , а c_R^β , причем $\beta = 0,9$ (наклон прямой $E - \lg D$ меньше 0,06).

Значения $\frac{k_1}{k_2}$ уравнения (2), приведенные наряду с другими данными в табл. 1, показывают, что величина $\frac{k_2}{k_1}$ действительно остается постоянной во всем интервале концентраций.

* Вывод уравнения (2) приведен в предшествующей статье [4].

Таблица 1

Концентрация $C_6H_5NO_2$ в мл . .	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Значения $\frac{k_2}{k_1}$ уравнения (2)	$5,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^3$	$1,24 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^3$
Концентрация C_6H_5NO в мл . . .	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
Значения $\frac{k_1}{k_2}$ уравнения (2)	$3,24 \cdot 10^{13}$	$2,54 \cdot 10^{13}$	$3,09 \cdot 10^{13}$	$3,08 \cdot 10^{13}$	$3,30 \cdot 10^{13}$	
Концентрация C_6H_5NHOH в мл . .	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$		
Значения $\frac{k_1}{k_2}$ уравнения (5)	$7,17 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$		

Рис. 5. Зависимость потенциала платинового катода от концентрации нитрозобензола

$$D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ А / см}^2,$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 3 \cdot 10^{13}, \beta_2 = 0,9$$

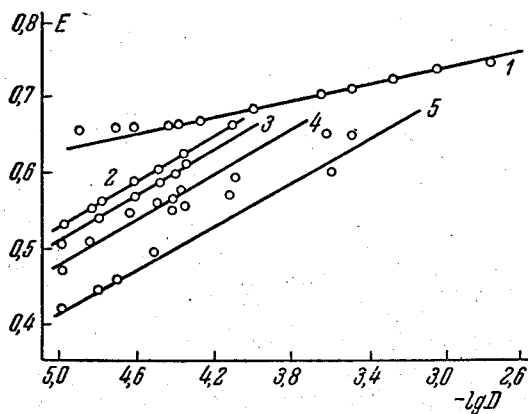
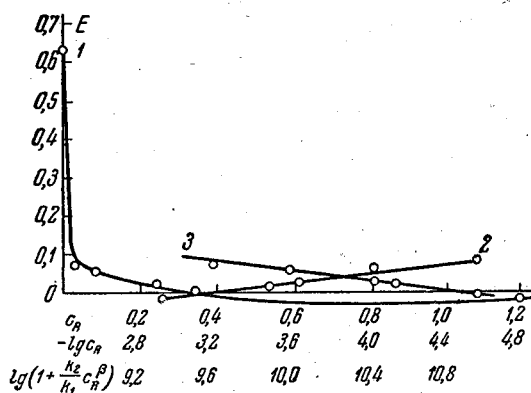


Рис. 6. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при восстановлении фенилгидроксиламина в спиртово-сернокислотном растворе на платиновом катоде. Температура $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$; 1 — основной раствор; 2 — основной раствор с добавкой $1,4 \cdot 10^{-3}$ г·моль/л фенилгидроксиламина; 3 — то же с $4,54 \cdot 10^{-3}$ г·моль/л; 4 — то же с $1,4 \cdot 10^{-2}$ г·моль/л; 5 — то же с $5,5 \cdot 10^{-2}$ г·моль/л

Данные измерений удовлетворяют уравнению (2): они попадают на одну прямую, экстраполяция которой до нулевой концентрации дает опытное значение потенциала катода в основном растворе; наклон этой прямой совпадает с наклоном полулогарифмической зависимости между потенциалом и плотностью тока, описывающей данные поляризационных измерений, полученные для основного раствора.

Электровосстановление фенилгидроксиламина

Фенилгидроксиламин, введенный в основной раствор, оказывает деполяризующее действие и подвергается электровосстановлению на катоде из гладкой платины. Однако в отличие от нитрозо- и нитробензола присутствие фенилгидроксиламина увеличивает наклон полулогарифмических прямых. Для исследованных нами растворов, где концентрация фенилгидроксиламина изменялась в пределах от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $5,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$, наклон прямых $E - \lg D$ оказался равным 0,13, т. е. в 1, 2 раза большим, чем для основного раствора (рис. 6).

При нанесении потенциала катода, как функции логарифма концентрации фенилгидроксиламина или как функция $\lg \left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^\beta\right)$ с различными значениями $\frac{k_1}{k_2}$ и β , не получается прямолинейной зависимости (рис. 7).

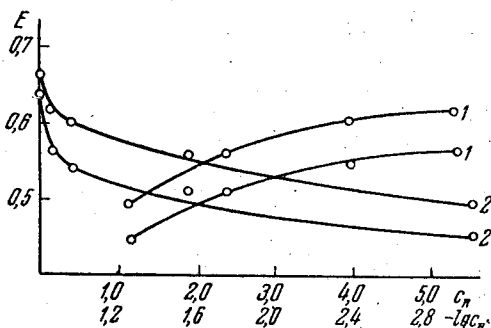


Рис. 7. Зависимость потенциала платинового катода от концентрации фенилгидроксиламина при двух плотностях тока

Очевидно, что для описания электровосстановления фенилгидроксиламина нельзя использовать уравнение (2).

С целью выяснения влияния анилина, образующегося в качестве одного из конечных продуктов электровосстановления, были сняты кривые катодный потенциал — сила тока при различных концентрациях анилина. Выяснилось, что введение анилина почти не сказывается на потенциале платинового катода.

Обсуждение полученных результатов

На основании проведенных измерений можно сделать следующие заключения, часть из которых является подтверждением выводов более ранних исследований. Нитробензол, нитрозобензол и фенилгидроксиламин оказывают деполяризующее действие на потенциал платинового (водородного) электрода как при отсутствии тока, так и при его катодной поляризации. Деполяризующее действие возрастает в ряду: фенилгидроксиламин, нитробензол, нитрозобензол.

Сила тока при заданном потенциале, по крайней мере, в случае двух из трех исследованных добавок, оказывается пропорциональной концентрации органического соединения в дробной степени β ; для нитрозобензола $\beta = 0,87$, для нитробензола $\beta = 0,9$, что согласуется с гетерогенно-каталитическим характером изученных реакций.

Деполяризующее действие нитро- и нитрозобензола не зависит от плотности тока (потенциала катода) до значений плотностей тока, близких к предельным, где деполяризующее действие становится меньшим вследствие уменьшения доли тока, идущей на восстановление. При электровосстановлении фенилгидроксиламина наблюдается повышение наклона

прямых $E - \lg D$, по сравнению с основным раствором; иными словами, фенилгидроксиламин оказывается более эффективным деполяризатором в области малых токов, малых катодных потенциалов.

Уменьшение влияния фенилгидроксиламина с ростом потенциала не может быть связано с замедленностью диффузии, так как оно проявляется и при плотностях тока, весьма удаленных от предельного тока. Помимо того, все точки, вплоть до тех, для которых заметно сказывается концентрационная поляризация, укладываются на одну прямую без каких-либо изломов или перегибов.

Это явление, повидимому, может быть истолковано при учете влияния потенциала на процесс электровосстановления, причем объяснение может быть дано как при допущении замедленности рекомбинации и гидрировании адсорбированными водородными атомами, так и при допущении замедленности разряда и гидрировании активированными в двойном слое ионами водорода.

В первом случае необходимо сделать предположение об изменении поверхностной концентрации фенилгидроксиламина при изменении потенциала, т. е. учесть влияние потенциала катода на адсорбцию на границе раздела электрод/раствор.

Для простоты предположим, что $f(E)$ в уравнении (9) предыдущего сообщения имеет вид

$$f(E) = -\gamma \frac{FE}{RT}, \quad (3)$$

тогда из уравнений для токов, идущих на рекомбинацию i_1 и восстановление i_2 :

$$i_1 = k_1 c_{\text{H}}^{2\alpha}, \quad i_2 = k_2 c_{\text{H}}^{2\alpha} c_{\text{R}}' e^{-\gamma \frac{FE}{RT}}, \quad (4)$$

и формулы Нернста для водородного электрода получаем следующее выражение, связывающее потенциал катода, силу тока и концентрацию деполяризатора:

$$E = \text{const} + \frac{RT}{2\alpha F} \ln i - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_{\text{R}} e^{-\gamma \frac{FE}{RT}} \right). \quad (5)$$

Допуская, что почти весь ток идет на восстановление, приходим к уравнению (6)

$$E = a' + \frac{T}{(2\alpha - \gamma)F} \ln i - \frac{RT}{(2\alpha - \gamma)} \ln \frac{k_2}{k_1} c_{\text{R}}. \quad (6)$$

Если $\gamma \neq 0$, то наклон полулогарифмических прямых должен быть больше в присутствии восстанавливаемого органического соединения — здесь фенилгидроксиламина, чем в основном растворе.

При $\gamma = 0$ наклон в обоих случаях совпадает, как это имело место при восстановлении нитро- и нитрозобензола.

Если полагать, что восстановление идет за счет ионного водорода, то зависимость, подобная (5), получается в предположении различного влияния потенциала на процесс разряда ионов водорода и на процесс гидрирования.

Исходя из уравнений для частных токов:

$$i = k_1 c_{\text{H}^+}^{\alpha_1} e^{\alpha_1 \frac{FE}{RT}}; \quad i_2 = k_2 c_{\text{H}^+}^{2\alpha} c_{\text{R}} e^{\alpha_2 \frac{FE}{RT}}, \quad (7)$$

получаем

$$E = a + \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln i - \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln \left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_{\text{H}^+}^{\alpha_1} c_{\text{R}} e^{(\alpha_1 + \alpha_2) \frac{FE}{RT}} \right), \quad (8)$$

допуская, что почти весь ток идет на электровосстановление, приходим к уравнению:

$$E = a + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i - \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} c_{H^+} c_R \right), \quad (9)$$

из которого следует, что при $\alpha_2 \neq \alpha_1$ наклон полулогарифмической прямой в присутствии восстанавливаемого органического соединения будет иным, чем в растворе, не содержащем добавки.

Различие в поведении указанных трех соединений, с этой точки зрения, состоит в том, что для нитро- и нитрозобензола изменение катодного потенциала примерно одинаково влияет как на разряд, так и на реакцию восстановления. В случае фенилгидроксиламина этого, повидимому, нет.

Для проверки указанных предположений нами был произведен следующий приближенный расчет.

Из уравнения (6) был найден коэффициент γ и затем по уравнению (5) определено отношение $\frac{k_2}{k_1}$. Расчет может быть произведен также по уравнениям (8) и (9), причем вместо $\frac{k_2}{k_1}$ будет получено произведение $\frac{k_2}{k_1} c_{H^+}$.

Значения $\frac{k_2}{k_1}$ приведены в табл. 1, из которой следует, что эта величина изменяется не очень заметно при значительном изменении концентрации, она может быть сделана более постоянной, если ввести концентрацию деполяризатора не в первой степени, а в дробной, мы считали здесь это усложнение излишним. Из среднего значения $\frac{k_2}{k_1}$, принятого равным $10^{5,5}$

при $\gamma = 0,54$, были подсчитаны значения $\ln \left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R e^{-\gamma \frac{FE}{RT}} \right)$, обозначаемого сокращенно через $\ln z$. При нанесении потенциала против $\ln z$ (рис. 8) все опытные точки укладываются на прямую с наклоном 0,053; продолжение прямой до нулевой концентрации отсекает на оси ординат

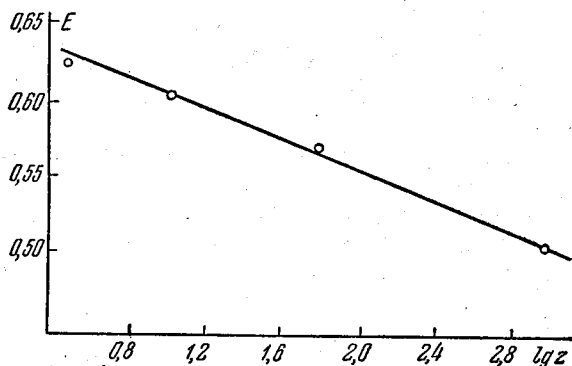


Рис. 8. Проверка применимости уравнения (5) к электровосстановлению фенилгидроксиламина;

$$\frac{k_2}{k_1} = 1 \cdot 10^{5,5}$$

отрезок, равный 0,661 V вместо 0,668 V, найденных экспериментально для основного раствора, не содержащего фенилгидроксиламина *. Учитывая приближенность расчета, такую сходимость можно считать хорошей, и предположение о влиянии потенциала на скорость реакции восстановления — обоснованным. Насколько нам известно, это явление в таком виде наблюдается впервые: здесь, в отличие от наблюдавшегося Кольтгофом и Барнумом [5] (вытеснения тимолом цистином, происходит замещение молекул восстанавливаемого органического соединения молекулами растворителя. В дальнейшем предполагается исследовать это явление более

* При расчетах было принято, что в спиртово-сернокислотном растворе потенциал нулевого заряда гладкой платины лежит при +0,284 V по водородной шкале.

подробно, пользуясь измерением емкости двойного слоя как меры адсорбции и соответствующими электрокапиллярными кривыми.

Из изложенного экспериментального материала следует, что в качестве меры деполяризующего действия восстанавливаемого органического соединения целесообразно использовать величину $\frac{k_2}{k_1}$, которая дает отношение констант скоростей реакции электровосстановления и наиболее медленной стадии реакции катодного выделения водорода. В тех случаях, когда деполяризующее действие зависит от потенциала, его мерой является произведение $\frac{k_2}{k_1} e^{-f(E)}$.

В качестве примера приводим значения «меры деполяризующего действия», полученные для исследованных нами соединений при двух различных потенциалах, выраженных в водородной шкале.

Потенциал	Соединение		
	Нитробензол	Нитрозобензол	Фенилгидроксиламин
0,241	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{4,46}$
0,029	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{3,14}$

При небольших отклонениях от потенциала нулевого заряда (потенциал нулевого заряда, как указывалось, равен 0,284 V по водородной шкале) фенилгидроксиламин является лучшим деполяризатором, чем нитробензол, однако при больших отклонениях, вследствие отрицательного влияния поля на реакцию гидрирования фенилгидроксиламина, последний оказывается менее эффективным деполяризатором, чем нитробензол.

Электровосстановление нитробензола на платине исследовалось обычно при плотностях тока, соответствующих заметным отклонением от потенциала нулевого заряда, где реакция восстановления фенилгидроксиламина почти не имеет места и последний после его электролитического образования вступает в химическое взаимодействие с нитро- и нитрозобензолом. Это, повидимому, дает объяснение экспериментально установленному факту прекращения электровосстановления нитробензола на платине с образованием фенилгидроксиламина.

Выводы

1. Исследовано электровосстановление нитробензола, нитрозобензола и фенилгидроксиламина в спиртово-сернокислотных растворах на платиновом катоде.

2. Показано, что опытные данные, относящиеся к электровосстановлению нитро- и нитрозобензола, могут быть описаны при помощи уравнений, выведенных одним из авторов ранее и не учитывающих влияния поля на реакцию гидрирования.

3. Деполяризующее действие фенилгидроксиламина в значительной степени зависит от потенциала электрода и падает с отклонением от потенциала нулевого заряда гладкой платины. Электровосстановление фенилгидроксиламина может быть истолковано при учете влияния потенциала как при допущении замедленности разряда, так и в предположении замедленности молизации. Выбор между этими двумя механизмами может быть сделан на основе исследования зависимости кинетики восстановления от концентрации водородных ионов.

4. В качестве меры деполяризующего действия используется отношение констант скоростей реакции восстановления и реакции выделения водо-

рода. Сравнение значений этих величин для нитробензола, нитрозобензола и фенилгидроксиламина показывает, что в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда гладкой платины (малых плотностей тока), указанные соединения по величине их деполяризующего действия располагаются в следующем порядке: нитрозобензол, фенилгидроксиламин, нитробензол.

В области, далекой от потенциала нулевого заряда, этот порядок изменяется следующим образом: нитрозобензол, нитробензол, фенилгидроксиламин, причем восстановления фенилгидроксиламина практически не наблюдается.

Академия наук Армянской ССР
Химический институт
Ереван

Поступила
3.XI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Изд-во 1937.
2. F. Haber, Zschr. Elektrochem., 4, 197, 500, 1898.
3. F. Haber, C. Schmidt, Zschr. phys. Chem., 32, 271, 1900.
4. F. Haber, R. Russ, Zschr. phys. Chem., 47, 257, 1904.
5. Л. И. Антропов, Журн. физ. хим. 24, 1428, 1950.
6. J. Kolthoff, C. Barnum, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 520, 1941.