

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

II. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

В предыдущей статье [1] были приведены результаты исследования электровосстановления нитробензола и некоторых его производных, полученные с применением новых методик.

В настоящей работе была поставлена задача изучить влияние состава электролита на скорость процесса электровосстановления указанных веществ.

Известно, что при процессах восстановления и электровосстановления значительную роль играет состав электролита. Так, в более ранних работах указывается, что электровосстановление нитробензола в щелочной среде, как правило, идет с получением многих побочных продуктов реакции, в то время как в кислой среде реакция идет главным образом в сторону получения фенилгидроксиламина и анилина [2].

В современных работах [3—5] изучалась также кинетика данного процесса (в частности, влияние pH на процесс электровосстановления нитробензола и некоторых его производных), однако до настоящего времени в вопросе о сущности влияния состава электролита на процессы восстановления и электровосстановления есть еще много неясного.

В этой связи можно предположить, что электрохимические методы, описанные в предыдущей работе [1], могут дать новые сведения о характере влияния состава электролита на процесс электровосстановления органических веществ

Экспериментальная часть

При исследовании влияния состава электролита на процесс электровосстановления нитробензола и некоторых его производных применялись растворы 0,1 *N* NaOH, 0,1 *N* H₂SO₄, 0,01 *N* HCl как в чистом виде, так и содержащие этиловый спирт (50 объемн. %). Из производных нитробензола исследовались *n*-нитрофенол и фенилгидроксиламин, являющийся, как известно, одним из промежуточных продуктов электровосстановления нитробензола.

Предварительно в указанных растворах снимались кривые зарядения с платиновым электродом *, причем, в частности, было показано, что по сравнению с H₂SO₄ щелочь увеличивает, а соляная кислота уменьшает энергию связи адсорбированного водорода. Кривая зарядения в присутствии спирта характеризуется ярко выраженной необратимостью между прямым и обратным ходом, что можно объяснить уменьшением как скорости рязряда ионов гидроксония, так и скорости ионизации адсорбированного водорода в результате адсорбции молекул спирта.

Затем снимались поляризационные кривые в присутствии избытка восстанавливаемого вещества. Результаты эксперимента отражены на рис. 1.

* Для большинства веществ при исследованиях употреблялся платинированный электрод с видимой поверхностью 22,4 см² (истинной — 84700 см²); при работе в спиртовых растворах использовался платинированный электрод с видимой поверхностью 2,4 см² (истинной — 6860 см²).

Если электровосстановление указанных веществ производится адсорбированным водородом, то должно наблюдаться соответствие между потенциалом появления адсорбированного водорода и потенциалом начала электровосстановления данных веществ. Как видно из соответствующих кривых рис. 1, действительно, электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в H_2SO_4 наблюдается при потенциале 0,35V, в соляной кислоте при 0,225 V, в спиртово-кислом растворе — при 0,245 V, т. е. тогда, когда на платине появляется адсорбированный водород, как это следует из соответствующих кривых заряжения.

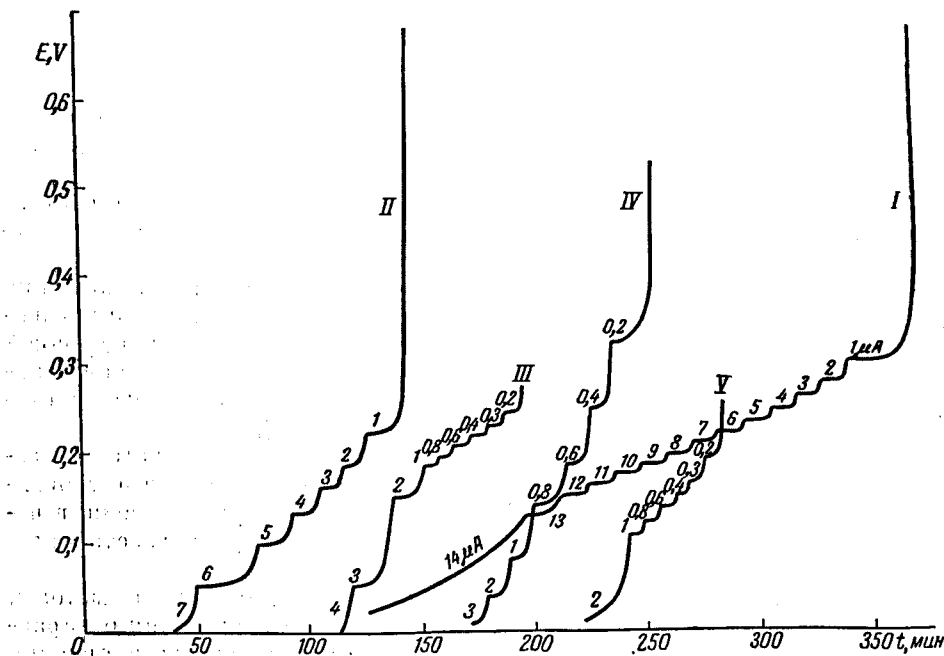


Рис. 1. Кривые электровосстановления нитробензола, фенилгидроксиламина и *p*-нитрофенола: I — $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N H_2SO_4 ; II — $C_6H_5NO_2$ в 0,01 N HCl ; III — $C_6H_5NO_2$ в 50% C_2H_5OH , подкисленном до 0,1 N H_2SO_4 ; IV — C_6H_5NHOH в 50% C_2H_5OH , подкисленном до 0,1 N H_2SO_4 ; V — $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в 50% C_2H_5OH , подкисленном до 0,1 N H_2SO_4 .

Таким образом влияние состава электролита на процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в кислой среде подтверждает высказанное нами ранее [1] предположение об электровосстановлении его адсорбированным водородом.

Электровосстановление *p*-нитрофенола начинается при потенциале 0,25 V, т. е. при более отрицательном потенциале, однако в зоне до обратимого водородного потенциала, что, по-видимому, указывает на протекание процесса электровосстановления и в этом случае за счет адсорбированного водорода. Исследование процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в присутствии спирта показало, что характер поляризационных кривых существенно не изменяется: наблюдается лишь некоторое смещение потенциала электровосстановления в случае $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в отрицательную сторону наряду с общим значительным увеличением скорости электровосстановления указанных веществ в зоне до обратимого водородного потенциала, характеризующимся уменьшением коэффициента *b* в уравнении Тафеля.

Электровосстановление C_6H_5NHOH в этом случае наблюдается при более положительном потенциале (+300 mV), соответствующем отсутствию на поверхности электрода адсорбированного водорода. При этом электро-

восстановление всех веществ в кислом растворе протекает лучше, чем в щелочном.

При электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ изменение потенциала в начальной зоне электровосстановления дает по уравнению Тафеля в случае $C_6H_5NO_2$ коэффициент $b = 0,081$, в случае $C_6H_4(NO_2)(OH)$ $b = 0,109V$.

При электровосстановлении C_6H_5NHOH коэффициент $b = 0,287 V$.

Так же, как и в чистой H_2SO_4 , в спиртовом растворе при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ дальнейшая катодная поляризация в зоне $0,140 V$ приводит к непрерывному смещению потенциала в отрицательную сторону при постоянной силе тока, связанному с изменением кинетики электровосстановления и повышением коэффициента b в уравнении Тафеля.

То же самое наблюдается и для $C_6H_4(NO_2)(OH)$. Интересно отметить, что площадки на поляризационной кривой электровосстановления указанных веществ не показывают строгого постоянства потенциала. Последний медленно изменяется в сторону более отрицательных значений и тем сильнее, чем больше сила поляризующего тока. Этот факт указывает, по нашему мнению, на то, что в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$ образуется продукт реакции, сильно адсорбирующийся на электроде и восстанавливающийся далее с меньшей скоростью.

Сравнение поляризационных кривых в случае $C_6H_5NO_2$ и C_6H_5NHOH и их принципиальное сходство указывают на то, что лимитирующей стадией в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$ является стадия превращения C_6H_5NHOH в анилин. Однако скорость электровосстановления C_6H_5NHOH относительно невелика, что и вызывает увеличение коэффициента b при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ по мере катодной поляризации, приводящей к образованию достаточного количества C_6H_5NHOH на электроде.

После снятия поляризационных кривых изучалась реакция в адсорбционном слое водорода. В ячейку, содержащую электрод, полностью насыщенный водородом, избыток которого удален азотом, вводилось соответствующее органическое вещество и наблюдалось изменение потенциала во времени. Как видно из рис. 2, скорость взаимодействия адсорбированного водорода с нитробензолом уменьшалась в ряду: спиртовокислый раствор, соляная кислота, серная кислота. Поскольку это находится в соответствии с увеличением энергии связи адсорбированного водорода в данных растворах, можно предположить, что наиболее реакционноспособным является адсорбированный водород с наименьшей энергией связи. Наряду с этим следует отметить, что в спирте имеет место значительное вытеснение адсорбированного водорода адсорбируемыми молекулами спирта.

Как видно из рис. 2, конечные значения потенциала, устанавливающиеся при введении исследуемых веществ, т. е. стационарные потенциалы их, различны, хотя это и находится в соответствии с началом электровосстановления указанных веществ.

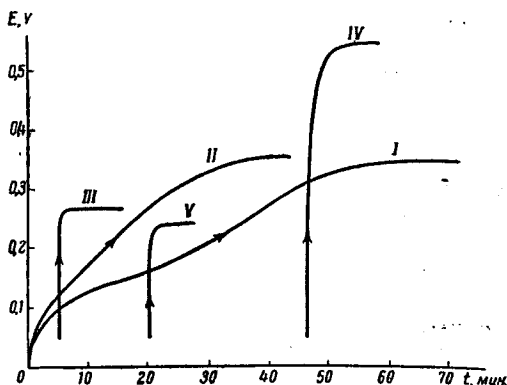


Рис. 2. Кривые снятия адсорбированного водорода при введении органических веществ: I — $C_6H_5NO_2$ в $0,1 N H_2SO_4$; II — $C_6H_5NO_2$ в $0,01 N HCl$; III — $C_6H_5NO_2$ в $50\% C_2H_5OH$, подкисленном до $0,1 N H_2SO_4$; IV — C_6H_5NHOH в $50\% C_2H_5OH$, подкисленном до $0,1 N H_2SO_4$; V — $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в $50\% C_2H_5OH$, подкисленном до $0,1 N H_2SO_4$.

В случае спиртово-кислого раствора стационарные потенциалы равны: для C_6H_5NHOH — 0,540, $C_6H_5NO_2$ — 0,270 и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ — 0,240 V.

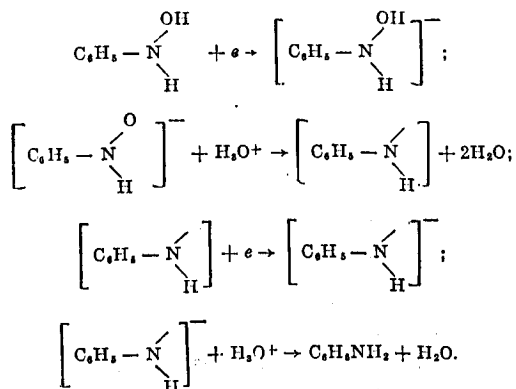
Поскольку в [4] было показано, что в частном случае электровосстановления $C_6H_5NO_2$ весь адсорбированный водород является реакционно-способным, естественно предположить, что водородная область кривой заряджения в спиртово-кислом растворе заканчивается при потенциале 0,27 V. Тогда установление потенциала в случае *п*-нитрофенола при значении 0,24 V соответствует неполному снятию адсорбированного водорода, что имеет место в еще более явной форме для чистой H_2SO_4 .

Иначе обстоит дело в случае C_6H_5NHOH , при взаимодействии которого с адсорбированным водородом потенциал быстро смещается в сторону положительных значений, достигая в конечном счете 0,540 V. Взаимодействие C_6H_5NHOH с адсорбированным водородом в чистой H_2SO_4 также приводит, в отличие от $C_6H_5NO_2$ в этих условиях, к быстрому смещению потенциала в положительную сторону и к установлению через 3—5 мин. стационарного потенциала, равного 0,540 V.

При введении C_6H_5NHOH в раствор 0,1 N H_2SO_4 , находящийся в контакте с дегазированной поверхностью электрода, стационарный потенциал последнего в этом случае принимает значение 0,540 V. Этот стационарный потенциал (0,540 V), по нашему мнению, обусловлен наличием электронного взаимодействия между молекулами C_6H_5NHOH и платиновым электродом, т. е. указывает на то, что C_6H_5NHOH способен восстанавливаться по электронному механизму.

То обстоятельство, что при введении $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в раствор 0,1 N H_2SO_4 , содержащий электрод, насыщенный водородом, изменение потенциала происходило медленно и не достигались соответствующие значения стационарного потенциала, устанавливающиеся при введении данных веществ в области двойного слоя, является указанием того, что $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ способны восстанавливаться преимущественно адсорбированным водородом. В то же время мгновенное смещение потенциала в положительную сторону при введении данных веществ в спиртово-кислый раствор, содержащий электрод, насыщенный водородом, по-видимому, указывает на преимущественное протекание реакции по электронному механизму. В этой связи следует заметить, что по сравнению с чистой H_2SO_4 спирт в значительной степени облегчает протекание реакции по электронному механизму.

Таким образом, приведенные данные эксперимента показывают, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ происходит по смешанному механизму, причем лимитирующей стадией является стадия превращения C_6H_5NHOH в анилин, протекающая по электронному механизму как в чистой H_2SO_4 , так и в спиртово-кислом растворе; действие спирта в этом случае сказывается лишь на увеличении скорости процесса. Схема электровосстановления C_6H_5NHOH имеет, по-видимому, следующий вид:



Из приведенной электронно-радикальной схемы видно, что процесс электровосстановления C_6H_5NHOH по существу определяется тремя стадиями: стадиями присоединения электрона к молекуле C_6H_5NHOH или соответствующего радикала и стадией взаимодействия органического иона с протоном, получающимся за счет дегидратации иона гидроксония.

Если лимитирующей является стадия дегидратации, то становится понятной малая скорость электровосстановления C_6H_5NHOH в чистой H_2SO_4 , поскольку энергия дегидратации протона от иона гидроксония очень велика. Иначе обстоит дело в спиртово-кислом растворе, где достаточна концентрация ионов $C_2H_5OH_2^+$.

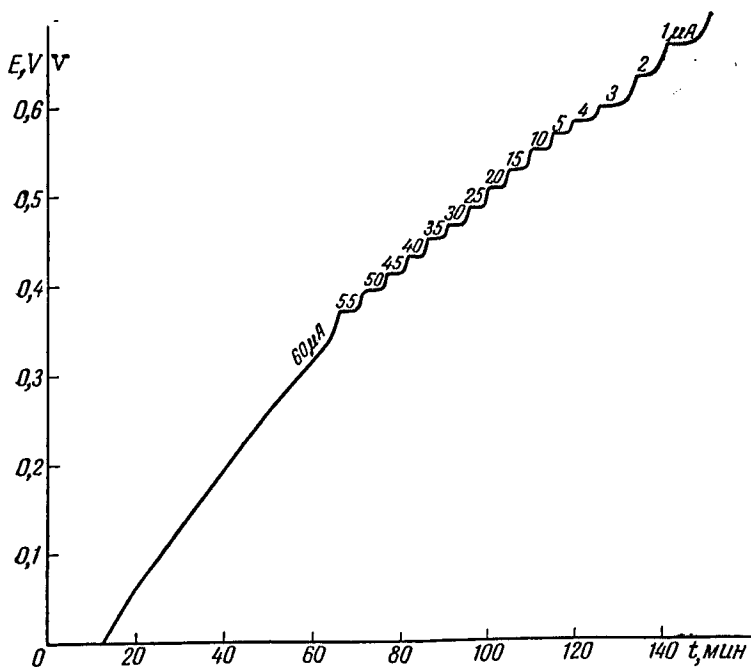


Рис. 3. Кривая электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N NaOH

Энергия связи протона, сольватированного молекулами спирта, значительно меньше, чем энергия связи протона в случае его гидратации. Поэтому в спиртово-кислом растворе скорость процесса электровосстановления C_6H_5NHOH должна значительно увеличиваться.

В этой связи становится понятным указанное в литературе и, действительно, наблюдающееся на опыте уменьшение скорости электровосстановления C_6H_5NHOH в спиртово-щелочном растворе, где концентрация ионов $C_2H_5OH_2^+$ очень мала. При исследовании электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N NaOH было обнаружено, что в отличие от чистой H_2SO_4 смещение потенциала в положительную сторону при введении $C_6H_5NO_2$ в раствор 0,1 N NaOH, содержащий электрод, полностью насыщенный водородом (избыток которого удален азотом), происходит мгновенно до значения, равного 0,8 V. Процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$ при катодной поляризации начинается в этом случае при потенциале 0,65 V, когда на электроде отсутствует заметное количество адсорбированного водорода, и протекает с значительно большей скоростью, чем в чистой H_2SO_4 (рис. 3).

При этом в начальной зоне электровосстановления изменение потенциала происходит по уравнению Тафеля с коэффициентом $b \approx 0,116$, однако далее коэффициент b уменьшается до 0,04—0,05. При дальнейшей

катодной поляризации наблюдается непрерывное изменение потенциала, как и в чистой H_2SO_4 , однако в щелочном растворе эта зона выражена более ярко: она начинается от потенциала 0,35 V и продолжается до обратимого водородного и далее. Если, поддерживая потенциал 0,35 V, следить за изменением силы тока во времени, то наблюдается уменьшение ее, т. е. спад силы тока, что, по-видимому, обусловлено образованием промежуточного продукта электровосстановления, сильно адсорбирующегося на электроде и восстанавливающегося с меньшей скоростью. Кинетическая кривая спада при этом имеет экспоненциальный характер, что указывает на постепенное замедление скорости электровосстановления во времени.

Приведенные экспериментальные данные указывают, по-видимому, на протекание процесса электровосстановления $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в щелочном растворе по электронному механизму.

Не случайно, очевидно, и то, что спад тока при катодной поляризации в щелочной среде начинается при потенциале появления заметных количеств адсорбированного водорода на электроде. Учитывая, что энергия связи адсорбированного водорода с поверхностью электрода в щелочном растворе особенно велика и реакционная способность его с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в этом случае небольшая, можно предположить, что спад тока, наблюдаемый при потенциале 0,35 V, объясняется не только образованием промежуточного продукта восстановления, но и уменьшением скорости реакции за счет появления мало реакционноспособного адсорбированного водорода с большой энергией связи.

Выводы

1. Исследовался процесс электровосстановления $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})$ при помощи большого платинового электрода в 0,1 N H_2SO_4 , 0,01 N HCl, 0,1 N NaOH как в чистом виде, так и в присутствии спирта.

2. Показано, что электровосстановление $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и его производных в 0,1 N H_2SO_4 протекает по смешанному механизму. Однако при этом в чистой H_2SO_4 реакция идет преимущественно через адсорбированный водород, в присутствии спирта преимущественно по электронному механизму.

3. Исследование влияния спирта на процесс электровосстановления $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})$ показало, что спирт не является индифферентным растворителем, так как его присутствие способствует протеканию реакции электровосстановления в основном по электронному механизму. При этом в присутствии спирта процесс электровосстановления проходит лучше, нежели в щелочной среде.

4. Из полученных нами данных следует, что электровосстановление $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в кислом растворе на платинированной платине происходит до анилина, причем лимитирующей стадией процесса является стадия превращения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, протекающая по электронному механизму.

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова

Поступила
28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин Ж. физ. химии 32, 368, 1958.
2. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеоретиздат, 1937.
3. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 24, 1428, 1950.
4. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 25, 409, 1951.
5. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 25, 1494, 1951.

THE MECHANISM OF THE ELECTROREDUCTION OF NITROBENZENE AND SOME OF ITS DERIVATIVES

II. THE INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE COMPOSITION

G. A. Martinyuk and A. I. Shlygin (Moscow)

Summary

The electroreduction of $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH and $C_6H_4(NO_2)OH$ has been studied with the aid of a large platinum electrode in 0.1 *N* H_2SO_4 , 0.01 *N* HCl and 0.1*N* $NaOH$ solutions both as such and in the presence of alcohol.

The electroreduction of $C_6H_5NO_2$ has been shown to take place by a mixed mechanism. In pure H_2SO_4 , however, the reaction proceeds mainly through an adsorbed hydrogen stage, whereas in the presence of alcohol it occurs by an electronic pathway.

A study of the effect of alcohol on the electroreduction of $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH and $C_6H_5(NO_2)H$ showed that it was not an indifferent solvent, as its presence caused the reaction to go mainly according to the electronic mechanism, the reaction occurring easier in acid than in alkaline medium.

From the results obtained it follows that the electroreduction of $C_6H_5NO_2$ in acid solution on platinized platinum proceeds to the formation of aniline, the limiting stage being the conversion of C_6H_5NHOH to $C_6H_5NH_2$, occurring in accord with the electronic mechanism.
