

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ. I

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Реакция электровосстановления нитробензола представляет интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Однако ввиду ее сложности, несмотря на большое число работ, посвященных ее исследованию, вопрос о механизме электровосстановления нитробензола до сих пор остается в значительной мере неясным.

Это положение, по нашему мнению, предопределяется, в частности, тем обстоятельством, что обычно процессы электровосстановления органических веществ изучаются при относительно значительных плотностях тока, в зоне потенциала, когда на электроде одновременно имеет место выделение молекулярного водорода.

Это обстоятельство затрудняет выяснение истинного механизма процесса, а потому целесообразно изучить реакции электровосстановления в зоне потенциала до выделения молекулярного водорода, т. е. в зоне более положительных значений потенциала, чем обратимый водородный потенциал. Исследования такого характера были проведены в данной работе наряду с применением других оригинальных методик.

Опыты проводились следующим образом. Electrode из платиновой жести размером $22,4 \text{ см}^2$ обрабатывался катодно в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ для очистки от жира и платинировался в 2%-ном растворе четыреххлористой платины при плотности тока $2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$. Затем снималась в $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ кривая заряжения прямого и обратного хода для получения основных характеристик электрода. Кривая имела вид, изображенный на рис. 1.

По наклону кривой заряжения обратного хода в интервале потенциалов от 0,7 до 0,35 В (т. е. в так называемой зоне двойного слоя) определялась емкость электрода и, соответственно, истинная поверхность его, исходя из емкости 1 см^2 платины, равной 36 мФ . Истинная поверхность оказалась равной $84\,700 \text{ см}^2$, что соответствует фактору шероховатости порядка 4000.

Из кривой заряжения определялось также количество адсорбированного водорода по положению водородной области кривой и его энергия связи с поверхностью.

После этого изучались реакции электровосстановления нитробензола и его производных. Известно, что каталитическое восстановление нитробензола протекает со значительными скоростями. Наряду с этим в последнее время выдвигается концепция об отсутствии реакционной способности адсорбированного водорода в реакциях восстановления органических веществ.

В этой связи интересно было исследовать реакцию восстановления нитробензола и его производных в адсорбционном слое между адсорбированным водородом и данным веществом, что позволило бы сделать однозначный вывод о реакционной способности активированно адсорбированного водорода и органического вещества.

Принцип метода заключался в следующем. Водород является электрохимически активным газом и сообщает платине при адсорбции определенный потенциал; всякое уменьшение его количества на поверхности электрода должно приводить к смещению потенциала в анодную сторону. Electrode насыщался водородом до достижения обратимого водородного по-

тенциала, избыток водорода удалялся азотом (потенциал при этом смещался до 20 мВ в анодную сторону), после чего вводилась 0,1 см³ нитробензола или его производного; измерения потенциала производились через каждую минуту после внесения исследуемого вещества в ячейку. По существу этот метод сводился к определению скорости гидрирования в адсорбционном слое водорода.

Из производных нитробензола исследовались *n*-нитрофенол и *n*-нитроанилин.

Как видно из экспериментальных кривых (рис. 2), при введении всех исследуемых веществ потенциал смещался в анодную сторону и достигал стационарного значения, характерного для данного вещества. Поскольку стационарные потенциалы в случае нитробензола, *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина различны, то различна и реакционная способность адсорбированного водорода по отношению к данным веществам.

Из кривой заряжения известно, что полное снятие адсорбированного водорода достигается при потенциале 0,35 В. В этом случае установление стационарных потенциалов для *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина при 0,24 В и, соответственно, 0,15 В указывает на меньшую реакционную способность активированно адсорбированного водорода в сравнении с нитробензолом, для которого реакционноспособным оказывается весь адсорбированный водород.

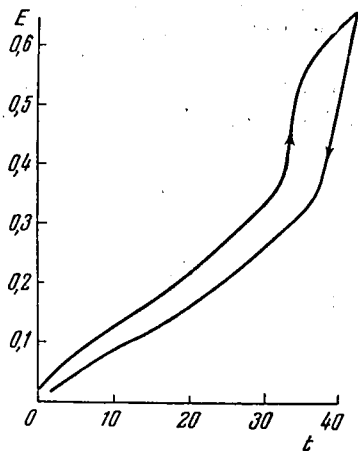


Рис. 1. Кривая заряжения прямого и обратного хода в 0,1N H₂SO₄

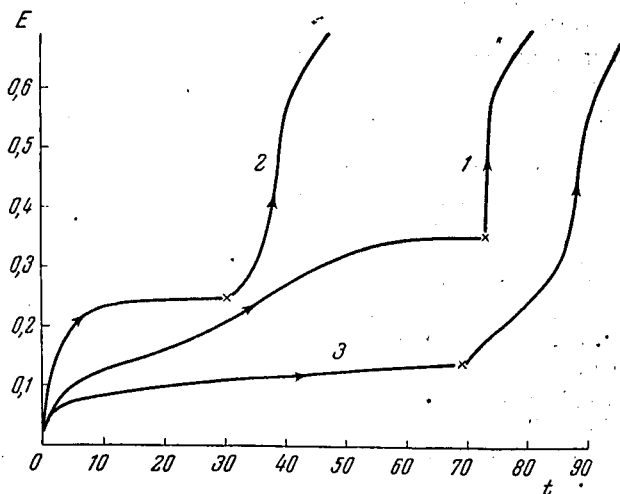


Рис. 2. Кривые восстановления нитробензола и его производных в слое адсорбированного водорода при введении: 1 — C₆H₅NO₂; 2 — C₆H₄(NO₂)(OH); 3 — C₆H₄(NO₂)(NH₂)

Исходя из приблизительно линейной зависимости между потенциалом электрода и количеством адсорбированного на нем водорода, как это следует из кривой заряжения, мы можем подсчитать количество адсорбированного водорода, вступающего в реакцию при введении данных веществ.

Для определения количества оставшегося адсорбированного водорода после установления стационарного потенциала включалась анодная по-

ляризация, т. е. снималась кривая заряджения. В случае нитробензола кривая указывала на отсутствие водорода, в то время как для *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина кривые показали наличие непрореагировавшего адсорбированного водорода.

Таким образом, реакционная способность адсорбированного водорода зависит от природы восстанавливаемого вещества.

Поскольку в случае нитробензола снимался весь адсорбированный водород, то для его восстановления энергия связи адсорбированного водорода не играет существенной роли, в то время как для гидрирования *n*-нитрофенола она весьма существенна; в случае же *n*-нитроанилина это выражено особенно ярко. И для *n*-нитрофенола, и для *n*-нитроанилина, по-видимому, реакционноспособным является водород с малой энергией связи.

Таким образом нами исследовалась реакция между адсорбированным водородом и соответствующим органическим веществом. Однако известно, что нитробензол может восстанавливаться не только адсорбированным водородом, но и по электронному механизму. Поэтому представляло несомненный интерес реализовать такие условия опыта, чтобы можно

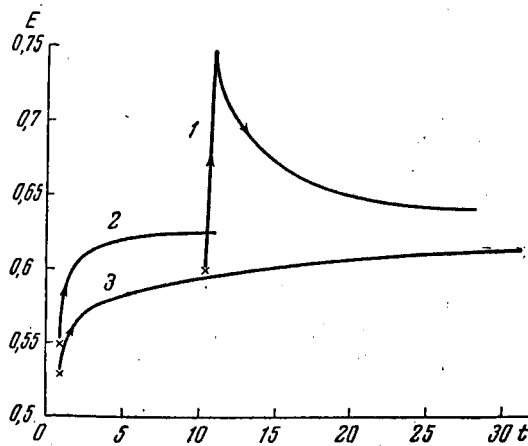


Рис. 3. Кривые изменения потенциала во времени при введении органических веществ на дегазированной поверхности платины при введении: 1 — $C_6H_5NO_2$; 2 — $C_6H_4(NO_2)(OH)$; 3 — $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$

было изучить и процесс непосредственного электронного взаимодействия между органической молекулой и электродом. Этого удалось достигнуть путем введения органических веществ на дегазированной поверхности электрода.

Электрод поляризовался анодно в 0,1 N H_2SO_4 , насыщенном азотом, до потенциала 0,5—0,6 В по обратимому водородному электроду в данном растворе, благодаря чему достигалась полная его дегазация в отношении электрохимически активных газов (H_2 , O_2). Затем вводилось исследуемое органическое вещество и определялось изменение потенциала электрода во времени. Для нитробензола, *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина кривые имели вид (рис. 3). В случае нитробензола наблюдалось мгновенное резкое изменение потенциала в анодную сторону и затем медленное смещение его в катодную сторону.

Изменение потенциала в анодную сторону указывает на окислительные свойства нитробензола и на возможность его восстановления по электронному механизму.

Медленное изменение потенциала в катодную сторону обусловлено адсорбцией молекул нитробензола отрицательным концом диполя.

Эффект электронного взаимодействия для *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина выражен много слабее, особенно в случае *n*-нитроанилина, что свидетельствует об их весьма небольшой способности к электровосстановлению.

Электрический эффект за счет адсорбции молекул данных веществ по знаку совпадает с эффектом электронного взаимодействия, т. е. адсорбция молекул *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина происходит положительным концом диполя.

Кроме того, нами изучался процесс электровосстановления нитробензола и его производных методом снятия обычных поляризационных кривых,

дающих зависимость между потенциалом электрода и силой поляризующего тока. Результаты эксперимента приведены на рис. 4. Однако на рисунке по оси ординат отложены значения потенциала в вольтах, а по оси абсцисс — время поляризации в минутах.

Как видно из кривых, для нитробензола электровосстановление начинается при потенциале 0,35 В. По катодной кривой заряджения это соответствует потенциалу появления адсорбированного водорода. Таким образом, как только появляется адсорбированный водород, начинается электровосстановление нитробензола, т. е. отчетливо выявляется аналогия между обычным гидрированием и электрогидрированием в присутствии избытка вещества.

То же самое наблюдалось ранее в работе А. И. Шлыгина с сотрудниками при исследовании диметилацетиленилкарбинола [1].

В случае производных нитробензола можно также предполагать, что реакция идет через адсорбированный водород, поскольку начало электровосстановления также совпадает с появлением реакционноспособного адсорбированного водорода.

В этом случае появляющийся вначале водород с большой энергией связи не реакционноспособен в отношении электровосстановления указанных веществ, и только по мере дальнейшей катодной поляризации, когда энергия связи адсорбированного водорода снижается, становится возможным протекание реакции.

Если реакция идет через адсорбированный водород, можно предполагать, что лимитирующей стадией процесса является процесс взаимодействия органической молекулы с адсорбированным атомом водорода. Тогда по мере катодной поляризации, приводящей к возрастанию концентрации адсорбированного водорода, скорость реакции, выражаемая через силу поляризующего тока, должна возрастать, что и наблюдалось на опыте.

Вообще в отношении скоростей электровосстановления указанных веществ интерпретация экспериментальных данных оказывается несколько затруднительной, ибо уравнение Тафеля для реакции электровосстановления *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина не применимо. И лишь для нитробензола в начальной области поляризационной кривой уравнение Тафеля оправдывается, и коэффициент наклона поляризационной кривой составляет 0,120 В.

При дальнейшей поляризации для всех данных веществ наблюдалось уменьшение скорости процесса, характеризующееся непрерывным изменением потенциала. В случае *n*-нитроанилина процесс электровосстановления вообще наблюдался в зоне потенциала отрицательнее 0,15 В. В то же время если сопоставить силу тока для всех указанных веществ при одном потенциале, то скорость электровосстановления падает в ряду: нитробензол, *n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин, что свидетельствует о влиянии функциональных групп на процесс электровосстановления нитробензола. Однако это влияние оказывается обратным в сравнении с тем, которое наблюдалось при каталитическом восстановлении нитробензола на скелетном никелевом катализаторе [2].

Для доказательства высказанного нами предположения о протекании

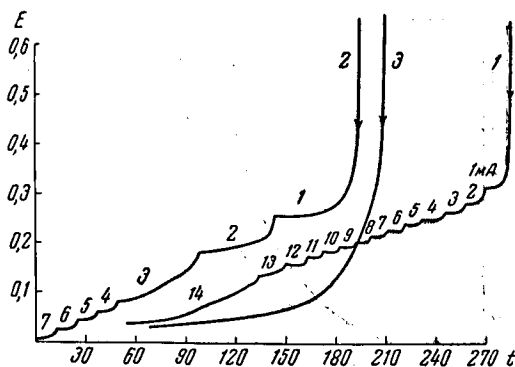


Рис. 4. Поляризационные кривые электровосстановления нитробензола и его производных для: 1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; 2 — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})$; 3 — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$

реакции электровосстановления нитробензола и его производных через адсорбированный водород были проведены также следующие опыты.

При достижении при помощи катодной поляризации обратимого водородного потенциала поляризующий ток выключался, и наблюдалось изменение потенциала во времени. Потенциал в случае всех данных веществ смещался в анодную сторону, причем кривая изменения потенциала в этом случае строго повторяла кривую снятия адсорбированного водорода при введении органического вещества (реакция в адсорбционном слое водорода). Это обстоятельство является вторым важным аргументом в пользу механизма электровосстановления

$C_6H_5NO_2$ и его производных через адсорбированный водород, поскольку смещение потенциала в случае электронного механизма восстановления было бы мгновенным.

Затем изучалась реакция электровосстановления в адсорбционном слое между молекулами адсорбированного вещества и адсорбированными атомами водорода, появляющимися при разряде ионов гидроксония.

Этот метод позволяет судить об адсорбционной способности органического вещества и его реакционной способности. Если органическое вещество реакционноспособно, то количество электричества, необходимое для достижения нуля потенциала, должно быть больше, чем в случае кривой заряжения. По количеству электричества, пошедшего на электровосста-

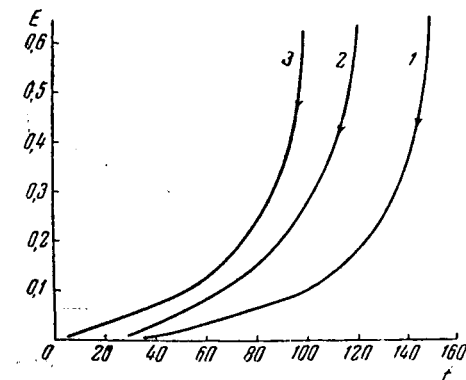


Рис. 5. Кривые электровосстановления органических веществ в слое для: 1 — $C_6H_5NO_2$; 2 — $C_6H_4(NO_2)(OH)$; 3 — $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$

новление органического вещества в слое, вычисляется его адсорбционная способность. Опыт проводился следующим образом. В ячейку при потенциале 0,5—0,6 V вводилось 0,1 мл вещества. После установления стационарного потенциала избыток вещества удалялся в токе азота, электрод промывался чистой 0,1 N H_2SO_4 и проводилась катодная поляризация до выделения водорода, т. е. электровосстановление органического вещества в слое.

Из экспериментальных данных следует, что реакционная способность по отношению к адсорбированному водороду падает в ряду: нитробензол, *n*-нитрофенол и *n*-нитроанилин. В том же ряду уменьшается и адсорбционная способность указанных веществ (при расчете на 1 см² поверхности: $0,95 \cdot 10^{14}$ молекул нитробензола, $0,62 \cdot 10^{14}$ молекул *n*-нитрофенола и $0,59 \cdot 10^{14}$ молекул *n*-нитроанилина).

Расчет последней производился по формуле

$$n = \frac{7,62 \cdot 6,03 \cdot 10^{23}}{96\,500 \cdot 6 \cdot 84\,700} = 0,95 \cdot 10^{14} \text{ молекул}$$

(считая, что восстановление $C_6H_5NO_2$ идет до анилина, согласно реакции: $C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$), где 7,62 — количество электричества, пошедшее на восстановление $C_6H_5NO_2$ при силе тока в 1 мА в течение 7620 сек.; 96 500 — число Фарадея; 84 700 — поверхность электрода; $6,03 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; 6 — число электронов, участвующих в реакции электровосстановления.

Отсутствие задержки при постоянном значении потенциала на кривой заряжения в присутствии органического вещества в адсорбционном слое для случая всех веществ говорит об отсутствии заметной поверхностной подвижности данных органических веществ.

Как указывалось выше, для всех исследованных веществ в определенной зоне потенциала наблюдалось уменьшение скорости процесса, характеризующееся непрерывным смещением потенциала в отрицательную сторону. Это обстоятельство указывает на усложнение суммарного процесса, что может быть обусловлено либо включением какой-либо параллельной реакции, либо изменением механизма электровосстановления, либо сменой лимитирующей стадии основной реакции.

Дать объяснение этих явлений на основе приведенного экспериментального материала затруднительно, а потому целесообразно вернуться к этому вопросу после рассмотрения опытных данных по влиянию ядов и состава электролита на процесс электровосстановления, что и будет сделано в следующей статье

Выводы

1. Изучалось электровосстановление нитробензола и некоторых его производных с применением, в частности, новых методик.
2. Доказано, что электровосстановление нитробензола, *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина в зоне до обратимого водородного потенциала протекает через адсорбированный водород.
3. Показано, что скорость электровосстановления указанных веществ падает в ряду: нитробензол, *n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин.
4. Установлено, что в том же ряду уменьшается адсорбционная способность данных веществ.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
2. Сокольский и Шмонина, ДАН, 721, 1951.

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

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

S u m m a r y

In the present work the mechanism has been investigated of the electroreduction on platinized platinum of nitrobenzene and some of its derivatives in the region up to the reversible hydrogen potential, using new methods. It was shown that over this potential range the electroreduction of nitrobenzene, *p*-nitrophenol and *p*-nitroaniline begins with the adsorbed hydrogen. On further cathodic polarization a decrease in the rate of the process is observed characterized by a steady shift in the potential towards the negative. The rate of electroreduction of the above substances was shown to decrease in the order nitrobenzene, *p*-nitrophenol, *p*-nitroaniline.