ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 4

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин

Несмотря на многочисленные исследования в области каталитического восстановления (равно как и в области электровосстановления) нитросоединений, вопрос о механизме реакций в тех или иных условиях все еще, как правило, окончательно не решен.

Основываясь на более ранних работах А. И. Шлыгина с сотрудниками [1], можно предполагать, что обычное гидрирование на металлических катализаторах в присутствии жидкой фазы по своей природе в ряде случаев более близко к электрогидрированию, нежели к каталитическому гидрированию в газовой фазе. В этом отношении дальнейший вклад в изучение процессов каталитического гидрирования в присутствии жидкой фазы был сделан в работе Ю. А. Подвязкина. В ней, в частности, строго установлены условия для определения истинного значения потенциала металлического порошка при взбалтывании [2].

Поэтому представляло известный интерес сравнить проведенное нами ранее [3] исследование электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на платинированной платине с обычным каталитическим гидрированием его на платиновой черни.

Экспериментальная часть

Исследование каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ на платиновой черни проводилось нами в кислом и щелочном растворах. Предварительно изучалась зависимость скорости гидрирования от интенсивности перемешивания, благодаря чему определялись условия перехода из диффузионной области в кинетическую. Конструкция соответствующего аппарата для встряхивания позволяла менять режим его от 600 до 2000 качаний в минуту (односторонних) и амплитуду качания от 13 до 50 *мм*.

Большинство опытов производилось при комнатной температуре. Применявшийся нами тип ячейки позволял наряду с насыщением системы нужным газом и измерением его объема в процессе реакции измерять также потенциал платиновой черни при помощи электрода из платиновой жести, впаянной в стеклянную трубку. Измерение потенциала производилось обычным компенсационным методом.

Платиновая чернь готовилась путем восстановления водного раствора K_2PtCl_6 40%-ным раствором формалина при охлаждении до —5° С и постепенном добавлении 50%-ного раствора КОН. Опыты производились следующим образом. В каталитический сосуд, содержащий электролит (обычно 100 *мл*), прибавлялась навеска катализатора (как правило, 0,03 *г*), и система насыщалась водородом до установления обратимого водородного потенциала. Затем вносилось определенное количество нитробензола; включался аппарат для встряхивания и измерялись скорость реакции (по объему водорода, поглощаемого в ходе гидрирования) и потенциал катализатора.

При изучении гидрирования $C_6H_5NO_2$ в 0,1*N* H_2SO_4 оказалось (рис. 1), что реакция протекает со скоростью 2,4 *см*^{3}/*мин* при потенциале 0,08 — 0,09 V; увеличение концентрации $C_6H_5NO_2$ вначале не изменяет скорости реакции (реакция протекает по нулевому порядку), и лишь значительное увеличение концентрации нитробензола (в 10 и 20 раз) приводит к уменьшению скорости реакции и, наконец, полному прекращению ее.

Известно, что стационарный потенциал катализатора, при котором протекает процесс гидрирования, предопределяется соотношением скоростей адсорбции водорода и самого реакционного акта. Поскольку, на основании

данных о реагировании в адсорбционном слое водорода на платинированной платине [3], мы можем утверждать, что реакция протекает по всей поверхности, установление стационарного потенциала несколько положительнее обратимого водородного значения указывает на существование на разных частях поверхности различных лимитирующих стадий реакции гидрирования (как следствие неоднородности поверхности). На большей части поверхности скорость реагирования компонентов мала и лимитирует процесс в целом, вследствие чего значение водородного потенциала сохраняется. На некоторых же центрах платины скорость реакции

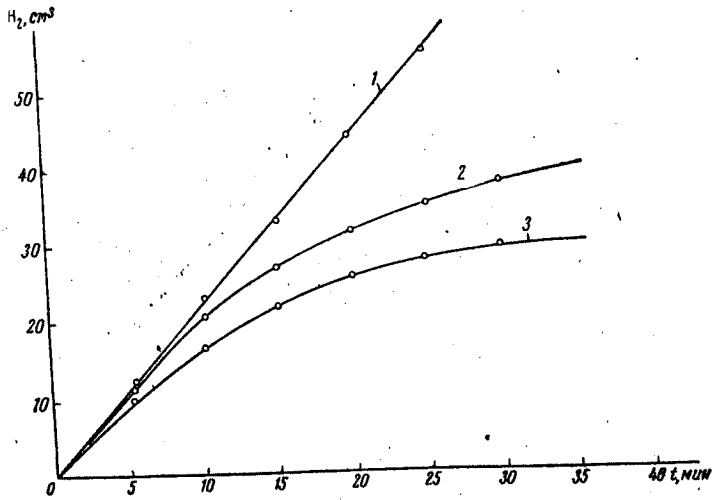

Рис. 1. Влияние количества добавляемого $C_6H_5NO_2$ на скорость его гидрирования в 0,1 N H_2SO_4 : *1*—0,2; *2*—2; *3*—4 *см*³ $C_6H_5NO_2$

настолько велика, что лимитирующей стадией является скорость адсорбции водорода, что приводит к смещению потенциала в положительную сторону, поскольку продолжительность жизни адсорбированного водорода на этих центрах очень мала.

Так как процесс гидрирования протекает при потенциале 0,08—0,09V, естественно предположить, что сравнительно незначительная доля поверхности катализатора занята органическими молекулами. Это обеспечивает достаточную скорость адсорбции водорода, и реакция идет с значительной скоростью. При большом увеличении концентрации $C_6H_5NO_2$ (точнее, количества вводимого вещества) молекулы $C_6H_5NO_2$ адсорбируются на большей части поверхности катализатора, на что указывает смещение потенциала при этом к более положительным значениям (до 0,25 V). Этот процесс, по-видимому, и является причиной отравления катализатора. Весьма интересным является тот экспериментальный факт, что последовательное проведение процесса восстановления на одном и том же катализаторе (рис. 2) приводит к закономерному уменьшению скорости реакции, и, наконец, к полному прекращению ее, причем нулевой порядок реакции в начальной стадии переходит в этом случае в первый. Это, с нашей точки зрения, непосредственно указывает на образование в процессе реакции промежуточных продуктов, оказывающих отравляющее действие для гидрирования. Последнее свидетельствует, по-видимому, о том, что направление указанной реакции в условиях электровосстановления и каталитического гидрирования является по существу одинаковым [4].

Характерно, что и в том и в другом случаях предварительная адсорб-

ция одного из компонентов реакции (водорода или органического вещества) не приводит к заметному влиянию на процесс восстановления.

Большую роль в установлении механизма реакции играет отравление катализатора. С этой целью при изучении процесса гидрирования $C_6H_5NO_2$ в кислом растворе нами исследовалось влияние отравления катализатора ртутью, мышьяком и ионами циана (рис. 3, 4). Сравнение данных, полученных при отравлении платиновой черни вышеназванными ядами, показывает, что наиболее эффективным ядом оказывается ртуть; в этом случае отравление 10% поверхности вызывает снижение активности приблизительно на 50% от исходной. Несколько меньшее токсическое действие оказывает мышьяк, и, наконец, наименее эффективным оказывается отравление ионами циана. В последнем случае даже при полном отравлении поверхности катализатора сохраняется примерно $^1/_3$ часть от исходной активности. Следует заметить, что во всех опытах с отравлением порция яда вводилась в электролит, насыщенный водородом, после чего система встряхивалась в течение 30—60 мин. для восстановления (за исключением ионов циана) адсорбированного отравителя. Основой для понимания механизма процессов отравления являются данные по специфике токсического действия различ-

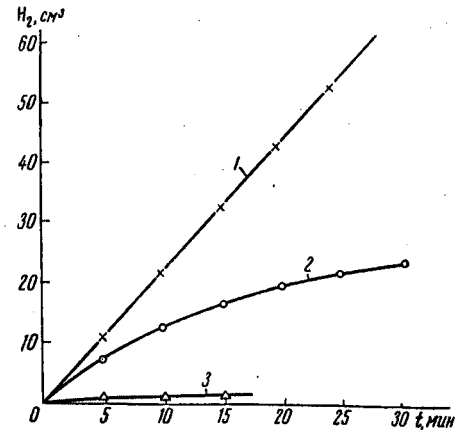

Рис. 2. Последовательное проведение гидрирования $C_6H_5NO_2$ на одном и том же катализаторе в 0,1 N H_2SO_4

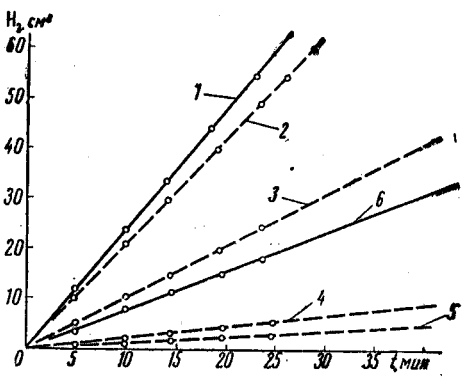

Рис. 3

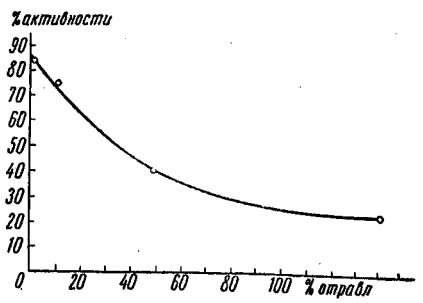

Рис. 4

Рис. 3. Влияние отравления катализатора ртутью и ионами циана на скорость гидрирования нитробензола в 0,1 N H_2SO_4; *1*—0; *2*—1; *3*—10; *4*—50 и *5*—100% Hg; *6*— 100% CN (с избытком)

Рис. 4. Влияние отравления катализатора мышьяком на скорость гидрирования нитробензола в 0,1 N H_2SO_4

ных ядов на водород, адсорбированный платиной, которые были получены ранее [5]. Как известно из этих работ, отравление платины ртутью вызывает десорбцию водорода, что препятствует протеканию реакций, идущих через адсорбированный водород, и вызывает смещение потенциала в сторону более положительных значений, достигая в конечном счете значений, соответствующих полному отсутствию водорода на поверхности. В наших опытах потенциал смещался до 0,56 V, что указывает на полное отсутствие адсорбированного водорода.

Вместе с тем нет никаких оснований предполагать, что отравление ртутью может в значительной мере ухудшить условия адсорбции органического компонента реакции. Исходя из этого, падение активности катализатора при отравлении ртутью, как нам кажется, следует объяснить снижением скорости адсорбции водорода за счет ртути.

Снижение скорости процесса восстановления $C_6H_5NO_2$ при отравлении катализатора мышьяком можно объяснить следующим. С одной стороны, в этом случае значительно повышается адсорбционный потенциал платины по отношению к водороду, что должно было бы привести к увеличению концентрации адсорбированного водорода. С другой стороны, значительно уменьшается скорость адсорбции водорода, что оказывается решающим фактором. Следствием этого, по нашему мнению, является смещение потенциала гидрирования к более положительным значениям при значительном отравлении катализатора мышьяком, свидетельствующее об уменьшении количества водорода на поверхности катализатора. Следует также отметить, что способность адсорбированного водорода к взаимодействию с органическими молекулами в этом случае существенно уменьшается из-за значительного увеличения его энергии связи с поверхностью. Одновременно, по-видимому, значительно снижается способность адсорбированного водорода к поверхностной подвижности.

Отравление платины ионами циана, как известно, приводит, с одной стороны, к десорбции части водорода с поверхности катализатора, с другой стороны, к уменьшению энергии связи оставшегося водорода. Последнее благоприятствует гидрированию. Эти факторы приводят к тому, что даже полное отравление катализатора не приводит к прекращению реакции. Потенциал гидрирования в этом случае существенно не изменяется, это указывает на достаточное количество водорода на катализаторе.

Значительное падение скорости реакции при отравлении сравнительно небольшой части поверхности катализатора, заметно проявляющееся при отравлении ртутью, по-видимому, указывает на справедливость в этом случае концепции активных центров.

Наряду с этим, с нашей точки зрения, намечается и другая возможность пока еще чисто качественного объяснения найденных закономерностей. Нам кажется вероятным объяснить снижение каталитической активности платины при действии отравителей изменением состояния электронного газа катализатора при появлении отравителя на его поверхности. В этой связи следует заметить, что эффект дальнодействия, установленный для явлений отравления поверхности платины [6] и выражающийся в способности одного атома (молекулы) яда десорбировать с поверхности катализатора десятки и сотни атомов водорода, так же как и снижение каталитической активности, уменьшаются по экспоненциальному закону с увеличением отравления поверхности катализатора. Таким образом, на основании приведенного экспериментального материала мы приходим к выводу, что каталитическое гидрирование $C_6H_5NO_2$ в кислом растворе происходит по обычной схеме гидрирования; при этом исключается возможность электрохимических стадий.

Исходя из уменьшения скорости адсорбции водорода и увеличения его энергии связи в щелочном растворе, можно было бы ожидать, что скорость каталитического гидрирования в этом случае должна быть меньше, чем в кислой среде. В этой связи следует заметить, что проведенное нами изучение электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на большом платинированном электроде, где, как было установлено [3], реакция электровосстановления протекает преимущественно через адсорбированный водород, показало, что при переходе от кислоты к щелочи скорость электровосстановления в сильной степени уменьшается. Аналогичные закономерности, т. е. падение скорости гидрирования от кислого к щелочному раствору, были найдены в работе Н. Г. Пермитиной и А. И. Шлыгина по каталитическому восстановлению диметилацетиленилкарбинола [7].

Однако в наших опытах, как видно из рис. 5 (кривая 1), скорость каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* NaOH заметно больше, чем в кислом растворе. В этой связи нам кажется естественным предположить, что указанный экспериментальный факт свидетельствует о различии механизмов каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ в кислом и щелочном растворах. Этот же вывод подтверждают проведенные нами исследования по изучению влияния концентрации $C_6H_5NO_2$ и отравления катализатора на протекание данной реакции восстановления (рис. 5, кривые *2,3*). В этом случае значительное увеличение концентрации $C_6H_5NO_2$ не приводит к уменьшению скорости реакции, что имело место в 0,1 *N* H_2SO_4.

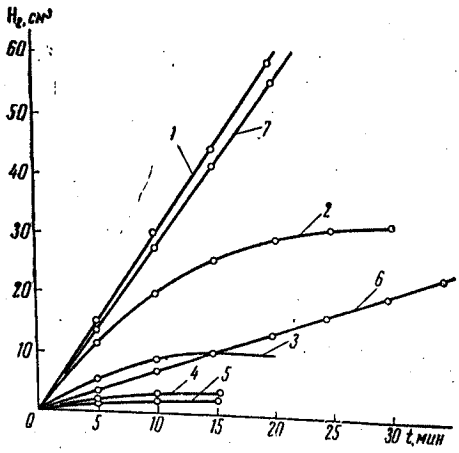

Рис. 5. Влияние отравления катализатора ртутью, мышьяком и ионами циана на скорость гидрирования $C_6H_5NO_2$ в 0,1 *N* NaOH: *1*—0; *2*—1; *3*—10; *4*—50 и *5*—100% KCN; *6*—100% Hg (с избытком); *7*—100% As (с избытком)

Отравление катализатора мышьяком также не влияет на скорость реакции, в то время как из опытов в серной кислоте известно, что в условиях протекания реакции через адсорбированный водород повышение его энергии связи путем отравления катализатора мышьяком приводит к сильному снижению скорости реакции как в условиях каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$, так и в условиях электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на платинированной платине. Даже полное отравление поверхности катализатора ртутью снижает активность лишь на $^3/_4$ от исходной.

Интересно отметить, что потенциал катализатора в процессе восстановления $C_6H_5NO_2$ в щелочи устанавливается, в отличие от серной кислоты, при значении 0,32 V, что соответствует состоянию поверхности катализатора, практически лишенной адсорбированного водорода.

Указанные экспериментальные данные приводят нас к мысли о том, что каталитическое восстановление $C_6H_5NO_2$ в щелочном растворе происходит по электронно-радикальному механизму, причем лимитирующей стадией процесса является, по-видимому, стадия, протекающая по схеме, предложенной П. Д. Луковцевым, С. Д. Левиной и А. Н. Фрумкиным [8]:

$$H_{адс} + OH^- \rightarrow H_2O + e^-.$$

Несмотря на то что указанный механизм не является энергетически самым выгодным, он становится возможным вследствие наличия большого количества ионов OH^-. Таким образом, благодаря данной реакции освобождаются электроны, которые захватываются органическими молекулами, вследствие чего образуются ионы R^-, вступающие в дальнейшие реакции преобразования.

Сильное отравляющее действие ионов циана в этом случае связано, по-видимому, с образованием прочного комплекса платины с ионами отравителя, что препятствует протеканию реакции. Аналогичное действие ионов циана наблюдалось в процессе электроокисления этилового спирта, протекающего также по электронно-радикальному механизму *. Таким образом из рассмотрения приведенного экспериментального материала следует, что при каталитическом гидрировании $C_6H_5NO_2$ в щелочном растворе в дейст-

* Из дипломной работы Камбарова, МГУ, кафедра электрохимии.

вительности реализуется высказанное нами ранее предположение [3] об идентичности в ряде случаев механизмов электрогидрирования и обычного каталитического гидрирования.

Выводы

1. Исследовался процесс каталитического гидрирования $C_6H_5NO_2$ на платиновой черни в кислом и щелочном растворах с применением в качестве отравителей ртути, мышьяка и ионов циана.

2. Показано, что при гидрировании $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N H_2SO_4 наиболее эффективным ядом оказывается ртуть. Высказано предположение, что процесс гидрирования в кислом растворе протекает через адсорбированный водород.

3. Установлено, что указанная реакция в щелочном растворе протекает с большей скоростью, чем в кислом.

Показано, что отравление катализатора мышьяком практически не сказывается в этом случае на скорости реакции, и даже полное отравление катализатора ртутью не приводит к прекращению реакции.

4. Высказано предположение, что каталитическое гидрирование $C_6H_5NO_2$ в щелочном растворе, происходит по электронно-радикальному механизму.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
24.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
2. Ю. А. Подвязкин, Кандидатская диссертация, МГУ, кафедра электрохимии, 1957.
3. Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 32, 1, 2, 1958.
4. Г. А. Мартинюк и А. И. Шлыгин, Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология, № 2, 1958 г., стр. 255.
5. А. И. Шлыгин, Разумовская, Розенталь, Ж. физ. химии, 13, 1079, 1939.
6. А. И. Шлыгин, Докторская диссертация,
7. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химии, 26, 1952.
8. П. Луковцев, С. Левина, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 13, 916, 1939.

ON THE MECHANISM OF HYDROGENATION OF NITROBENZENE IN THE PRESENCE OF A LIQUID PHASE

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

Summary

The catalytic hydrogenation of $C_6H_5NO_2$ on platinum black in acid and alkaline solutions has been investigated, using mercury, arsenic and the ions of cyanogen as poisons. Mercury was found to be the most effective poison on hydrogenating $C_6H_5NO_2$ in 0.1 $N H_2SO_4$. It has been suggested that hydrogenation in acid solution proceeds through the adsorption of hydrogen.

In alkaline solution the reaction has been found to proceed more rapidly than in acid. In this case poisoning of the catalyst by arsenic has practically no effect on the reaction rate and even complete poisoning by mercury does not fully stop the reaction. The proposition has been advanced that the catalytic hydrogenation of $C_6H_5NO_2$ proceeds in accordance with an electronic-radical mechanism.