

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

III. ВЛИЯНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА

Г. А. Мартынюк и А. И. Шлыгин

Известно, что при изучении механизма каталитических и адсорбционных процессов весьма эффективным оказался метод отравления, не нашедший, однако, до сих пор должного применения в электрохимии.

В настоящей работе нами было изучено влияние отравления электрода (ртутью, мышьяком и ионами циана) на процесс электровосстановления нитробензола и некоторых его производных.

Экспериментальная часть

Опыты проводили следующим образом. Электрод отравляли определенными порциями отравителя, соответствующими 0,1; 0,5; 10; 50 и 100% покрытиям поверхности ядом. Яд (в виде HgCl_2 , Na_3AsO_3) вводили в ячейку, содержащую электрод в растворе 0,1 N H_2SO_4 , и восстанавливали водородом в течение часа. После этого раствор сливали, электрод промывали 0,1 N H_2SO_4 и снимали поляризационную кривую электровосстановления указанных веществ в присутствии яда на поверхности электрода. Отравление электрода цианистым калием производили в щелочном растворе.

Поляризационные кривые электровосстановления $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в 0,1 N H_2SO_4 при отравлении ртутью приведены на рис. 1.

Как видно из кривых, первые порции отравителя не дают никакого эффекта. Электровосстановление $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ по-прежнему начинается в зоне потенциала 0,3 V относительно обратимого водородного электрода в данном растворе и протекает с такой же скоростью. Так же как и без отравления, изменение потенциала с изменением силы тока в начальной зоне электровосстановления подчиняется уравнению Тафеля: коэффициент b в этом случае равен 0,115. Дальнейшая катодная поляризация в зоне 0,15 V приводит к изменению скорости процесса, характеризующемуся непрерывным смещением потенциала в отрицательную сторону при постоянной силе тока. По мере увеличения отравления поверхности имеет место уменьшение скорости электровосстановления $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; при этом начало электровосстановления смещается в сторону более отрицательных значений потенциала. При полном отравлении электрода ртутью, как видно из рисунка, на поляризационной кривой электровосстановления $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ остается одна площадка при потенциале 0,1 V. Дальнейшее увеличение силы поляризующего тока приводит к смещению потенциала в зону водородного перенапряжения.

Электровосстановление $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ представляет особый интерес, так как в этом случае возможно как восстановление адсорбированным водородом, так и восстановление по электронному механизму. Поскольку ртуть — десорбент водорода, то при полном отравлении электрода исключается возможность электровосстановления адсорбированным водородом, и наличие задержки на поляризационной кривой при потенциале 0,1 V

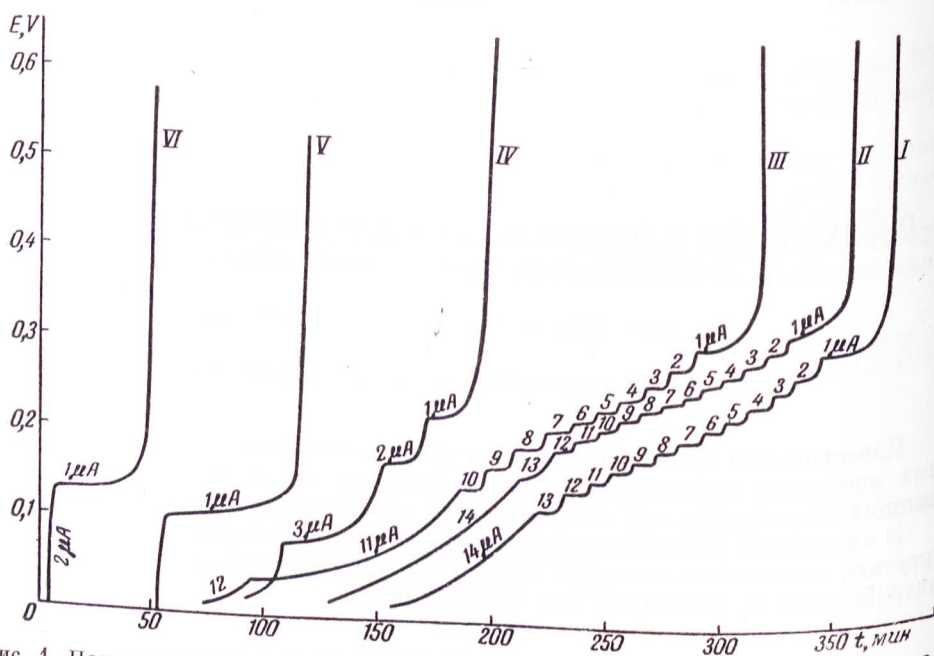


Рис. 1. Поляризационные кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в $0,1 N H_2SO_4$ при отравлении ртутью: I — 0; II — 0,5; III — 0,5; IV — 10; V — 50 и VI — 100% ртути

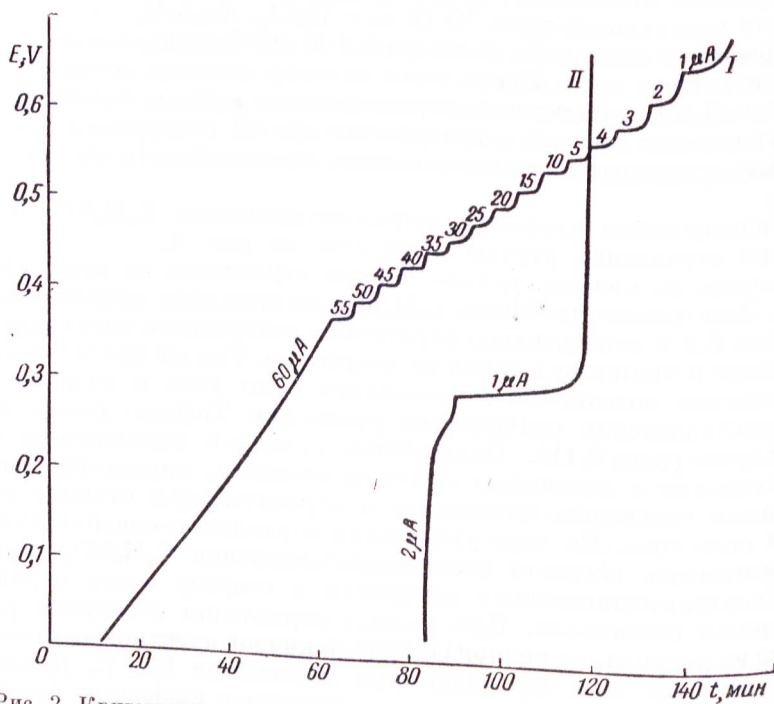


Рис. 2. Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в $0,1 N NaOH$: 1 — без ртути и 2 при полном отравлении электрода ртутью

указывает на протекание электровосстановления по электронному механизму. Сравнение значений потенциала электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на ртути и на платине, полностью отравленной ртутью, показывает, что наблюдаемые потенциалы начала электровосстановления в этом случае

не совпадают (электровосстановление на платине начинается при потенциале на 0,1 V положительнее, чем на ртути).

Таким образом из приведенного экспериментального материала следует, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ на платинированной платине протекает по смешанному механизму с преимущественным электровосстановлением через адсорбированный водород в зоне до обратимого водородного потенциала. Аналогичное действие ртути наблюдалось и в случае полного отравления электрода в щелочном растворе (рис. 2).

На поляризационной кривой, как видно из рис. 2, остается одна площадка электровосстановления при силе тока в 1 мА при потенциале 0,31 V относительно обратимого водородного электрода в данном растворе. Более положительный потенциал электровосстановления в этом случае, по сравнению с чистой H_2SO_4 , указывает, по-видимому, на более легкое протекание процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$ по электронному механизму в щелочном растворе, что и наблюдалось на опыте.

Действие ртути на процесс электровосстановления *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина в 0,1 N H_2SO_4 исследовали только при полном отравлении поверхности электрода ртутью (рис. 3).

И в том и в другом случае наблюдались площадки на кривых электровосстановления в зоне потенциала 0,1—0,15 V, указывающие также на возможность электровосстановления их по электронному механизму.

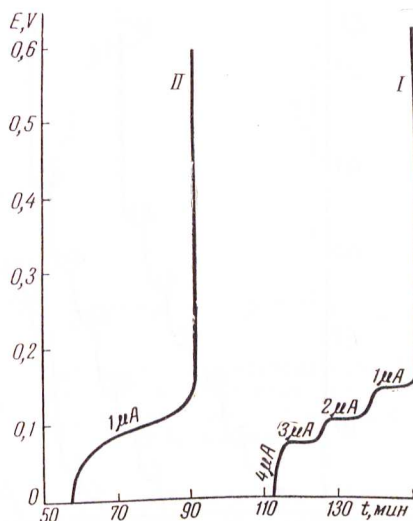


Рис. 3. Кривые электровосстановления в 0,1 N H_2SO_4 при полном отравлении электрода ртутью: I — *n*-нитрофенола; 2 — *n*-нитроанилина

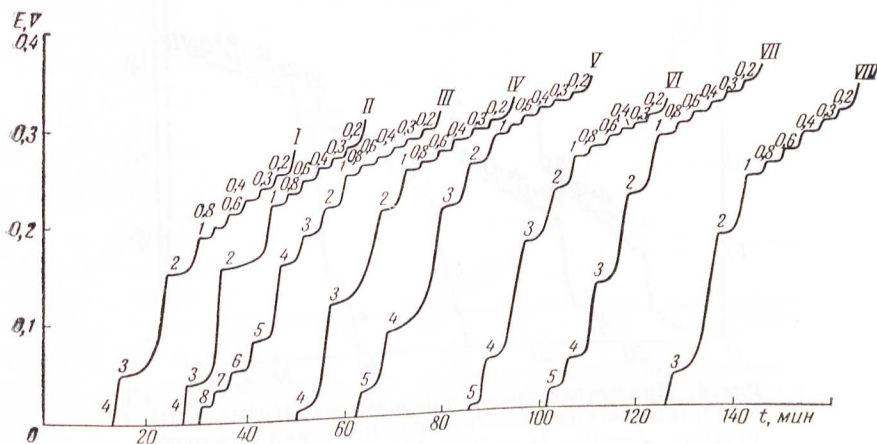


Рис. 4. Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в спиртово-кислом растворе при отравлении электрода ртутью: I — 0; II — 0,1; III — 0,5; IV — 2,5; V — 10; VI — 20; VII — 50 и VIII — 100% ртути

Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в спиртово-кислом растворе (50 объемн. % C_2H_5OH , подкисленных H_2SO_4

тодной поляризации, как и в чистой H_2SO_4 , для всех веществ наблюдается непрерывное изменение потенциала, связанное с уменьшением скорости процесса. По мере увеличения потенциала эта зона непрерывного изменения потенциала увеличивается, смещаясь в сторону более положительных значений потенциала.

Как указывалось ранее, водородная область кривой заряжения в спирто-кислом растворе заключается между 0 и 0,270 V. Поскольку в наших опытах электровосстановление $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)(OH)$ и C_6H_5NHOH наблюдается при более положительных значениях потенциала, естественно предположить, что в этом случае электровосстановление указанных веществ протекает по электронному механизму. Однако следует заметить, что при больших отравлениях скорость электровосстановления $C_6H_5NO_2$ несколько уменьшается. Поскольку малые порции яда, активируя процесс электровосстановления по электронному механизму реакции, не запрещают водородного, можно предположить, что процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в спирто-кислом растворе протекает, как и в случае чистой H_2SO_4 , по смешан-

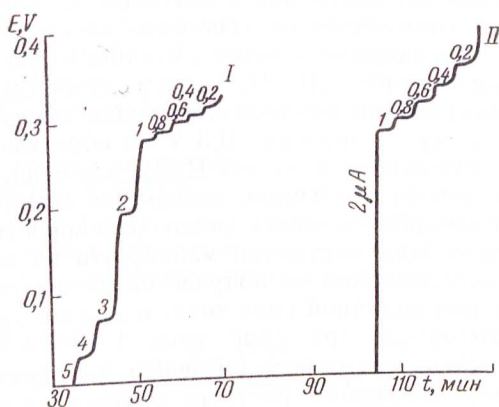


Рис. 7. Кривые электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в спирто-кислом растворе при отравлении электрода мышьяком: I — 25% и II — 100% мышьяка

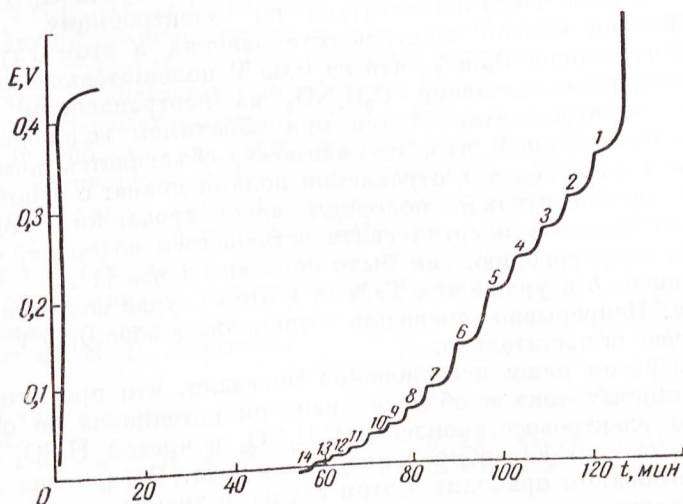


Рис. 8. Кривая снятия водорода и электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в 0,1 N H_2SO_4 при полном отравлении электрода ионами диана

ному механизму. Однако в отличие от H_2SO_4 , где процесс электровосстановления в основном происходит за счет адсорбированного водорода, электровосстановление в спирто-кислом растворе происходит преимущественно по электронному механизму.

При электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ в спирто-кислом растворе в случае отравления поверхности электрода мышьяком наблюдаются

принципиально те же закономерности, как и в случае отравления электрода ртутью (рис. 7).

Как видно из рис. 7, поляризационные кривые смещаются в сторону более положительных значений потенциала, что, по-видимому, указывает и в этом случае на ускорение электронного механизма восстановления.

Необходимо отметить, что при полном отравлении электрода мышьяком как в случае $C_6H_5NO_2$, так и в случае C_6H_5NHON при дальнейшей катодной поляризации наблюдается резкое смещение потенциала в отрицательную сторону от значения 0,3 В до обратимого водородного потенциала.

Из опытов в чистой H_2SO_4 известно, что в случае полного отравления электрода мышьяком, вследствие значительного повышения энергии связи адсорбированного водорода, скорость электровосстановления $C_6H_5NO_2$ становится настолько малой, что на поляризационной кривой электро-восстановления не получается площадок постоянных значений потенциала при заданной силе тока, и кривая доходит до обратимого водородного потенциала при силе тока $1 \cdot 10^{-3}$ А *. В этой связи можно предположить, что резкое смещение потенциала в отрицательную сторону в спиртово-кислом растворе связано с появлением нереакционноспособного адсорбированного водорода с большой энергией связи, затрудняющего процесс электровосстановления по электронному механизму.

В случае полного отравления электрода ионами циана (рис. 8) при электровосстановлении $C_6H_5NO_2$ в H_2SO_4 было обнаружено, в отличие от неотравленного электрода, мгновенное смещение потенциала в положительную сторону при введении $C_6H_5NO_2$ в раствор, содержащий электрод, полностью насыщенный водородом. (На неотравленном электроде снятие адсорбированного водорода молекулами нитробензола происходит в течение часа.) Это быстрое смещение потенциала, по нашему мнению, обусловлено наличием электронного взаимодействия между молекулами $C_6H_5NO_2$ и платиновым электродом и указывает на то, что $C_6H_5NO_2$ в этих условиях способен восстанавливаться по электронному механизму. Поляризационная кривая электровосстановления в этом случае начинается при потенциале 0,35 В, что на 0,05 В положительнее потенциала начала электровосстановления $C_6H_5NO_2$ на неотравленном электроде.

Скорость электровосстановления при обратимом водородном потенциале остается прежней, что, по-видимому, объясняется компенсацией влияния двух факторов при отравлении ионами циана: с одной стороны, десорбцией приблизительно половины адсорбированного водорода и, с другой — снижением энергии связи оставшегося водорода, что благоприятствует гидрированию, как было показано ранее [1].

Коэффициент b в уравнении Тафеля в этом случае возрастает до значения 0,3 В. Непрерывное смещение потенциала в зоне 0,15 В выражено в этом случае незначительно.

Таким образом наши исследования показали, что при относительно малых плотностях тока в области значений потенциала до обратимого водородного электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в чистой H_2SO_4 протекает в основном за счет адсорбированного водорода. Отравление электрода ртутью и мышьяком приводит в этом случае к значительному снижению скорости процесса; последнее непосредственно доказывает, что ртуть и мышьяк являются ядами в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$, в отличие от исследований Н. И. Кобозева с сотрудниками [2, 3], указывающих на активирующее действие этих ядов при катализе.

Из приведенного нами экспериментального материала также следует, что, в отличие от обычных каталитических процессов, где первые порции яда, как правило, оказывают сильное отравляющее действие, в процессе электровосстановления $C_6H_5NO_2$ первые порции отравителя не дают никакого эффекта. В присутствии же спирта наблюдается некоторая активи-

* Из дипломной работы Г. М. Штокман, Кафедра электрохимии МГУ.

вация процесса при отравлении электрода малыми порциями ртути и мышьяка.

Исследование процесса электровосстановления $C_6H_5NO_2$ в зоне водородного перенапряжения показывает, что электровосстановление $C_6H_5NO_2$ в этом случае происходит по электронному механизму при больших значениях отрицательного потенциала и через адсорбированный водород — при относительно небольших отрицательных потенциалах.

Электровосстановление C_6H_5NHOH в $C_6H_5NH_2$ происходит по электронно-радикальному механизму.

Обычное гидрирование в присутствии жидкой фазы, проведенное нами для случая восстановления $C_6H_5NO_2$ в 1 *N* H_2SO_4 на платиновой черни, указывает, что процесс восстановления $C_6H_5NO_2$ происходит, по-видимому, за счет водорода, поскольку потенциал гидрирования устанавливается при этом на значении 0,1 V по обратимому водородному электроду в данном растворе.

Выводы

1. Исследован процесс электровосстановления $C_6H_5NO_2$, C_6H_5NHOH и $C_6H_4(NO_2)(OH)$ в 0,1 *N* H_2SO_4 ; в 0,1 *N* NaOH и 50%-ном C_2H_5OH , подкисленном до 0,1 *N* H_2SO_4 , на большом платинированном электроде при отравлении последнего.

2. Показано, что при отравлении электрода ртутью и мышьяком в сернокислом растворе наблюдается уменьшение скорости электровосстановления вследствие десорбции водорода с поверхности электрода в случае ртути и значительного увеличения его энергии связи при отравлении мышьяком. Электровосстановление указанных веществ протекает по смешанному механизму, хотя в зоне до обратимого водородного потенциала преимущественное значение имеет гидрирование адсорбированным водородом.

3. Показано, что при отравлении ионами циана скорость электровосстановления $C_6H_5NO_2$ не изменяется, что, по-видимому, объясняется компенсацией двух факторов: с одной стороны, ионы циана частично десорбируют водород, с другой — они уменьшают энергию связи оставшегося водорода, что, по-видимому, способствует процессу гидрирования.

4. При электровосстановлении данных веществ в спиртово-кислом растворе обнаружено, что и ртуть, и мышьяк в относительно небольших количествах активируют процесс электровосстановления, ускоряя реакцию, протекающую по электронному механизму. Высказано предположение, что электровосстановление $C_6H_5O_2$ в спиртово-кислом растворе также идет по смешанному механизму, однако с доминирующей ролью электронного механизма электровосстановления.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
28.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин, Разумовская, К. И. Розенталь, Ж. физ. химии, 13, 1079, 1939.
2. Н. И. Кобозев, В. В. Монабланова, Ж. физ. химии, 7, 645, 1936.
3. Н. И. Кобозев, В. В. Монабланова, Кириллова, Ж. физ. химии, 20, 653, 1946.

ON THE MECHANISM OF THE ELECTROREDUCTION OF NITROBENZENE AND OF SOME OF ITS DERIVATIVES. III. THE EFFECT OF POISONING THE ELECTRODE

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

Summary

In the present work a study has been made of the electroreduction of nitrobenzene and its derivatives in 0.1 *N* H_2SO_4 , 0.1*N* NaOH and alcohol-acid media using a large platinum electrode and poisoning the latter with mercury, arsenic and cyanic ions. With mercury and arsenic the process was shown to slow down in 0.1 *N* H_2SO_4 and 0.1*N* NaOH; cyanic ion poisoning did not retard the electroreduction process is activated.

In the presence of alcohol the electroreduction process is activated.