

ХИМИЯ

А. В. ШАШКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА Pd-ЭЛЕКТРОДЕ. III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОМЕТАНА

Первая работа по электровосстановлению нитрометана была выполнена Пьерром [1], который установил, что при проведении этого процесса в водноспиртовых растворах в присутствии серной кислоты на никелевом катоде образуются метилгидроксиламин и метиламин со значительными выходами.

Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова [2] провели исследование процесса электровосстановления нитрометана в водных растворах соляной кислоты на катодах: из олова, платины, никеля, угля, меди и свинца и установили, что при этом образуются хлористоводородные соли β -метилгидроксиламина и метиламина. Авторы показали, что для получения метилгидроксиламина благоприятны низкая температура и катоды из олова, а для получения метиламина — повышенная температура и катоды из свинца. На основании своих опытных данных они заключили, что наиболее вероятным механизмом катодного процесса является адсорбция молекулы нитрометана нитрогруппой N^+O_2 , вслед за чем происходит разряд ее электронами и перегруппировка ее атомов в $NHOH$ и NH_2 при участии активной формы катодного водорода $Me-H$ или $Me-H^+$.

В настоящей работе изучалась адсорбция нитрометана на палладиевом электроде, электровосстановление и восстановление его сорбированным водородом, а также исследовалось влияние среды и отравления палладиевого электрода различными ядами на процессы восстановления и электровосстановления.

Исследование проведено с помощью электрохимических методов [13]. Опыты велись в 0,1 н. растворе серной кислоты или 0,1 н. растворе едкого кали с дважды перегнанным нитрометаном: т. кип. 101—102° (750 мм), d_4^{20} 1,139.

Экспериментальная часть

Нами применялся палладированный палладиевый электрод, полученный осаждением палладия электрохимическим путем из раствора хлористого палладия в виде черни на платиновой пластинке при плотности тока $6 \cdot 10^{-3}$ а.

Для исследования адсорбции нитрометана он вводился на полностью дегазированную поверхность электрода при потенциалах 0,55—0,6 в (рис. 1, кривые I и II).

Из рис. 1 видно, что введение нитрометана в электролит сопровождается резким скачком потенциала палладиевого электрода в анод-

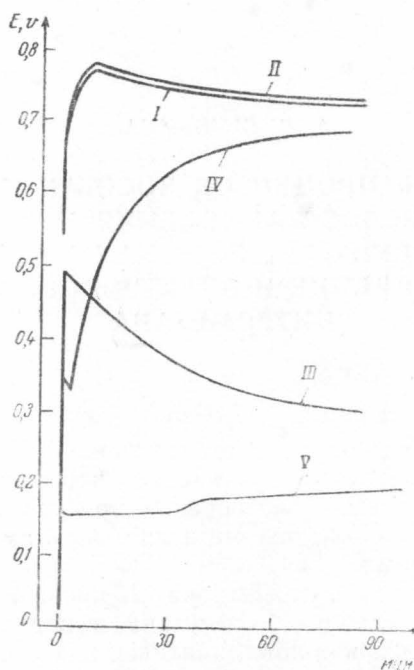


Рис. 1. Адсорбция нитрометана и взаимодействие его с сорбированным водородом: I, III, IV—в 0,1 н. растворе серной кислоты, II, V—в 0,1 н. растворе едкого кали

ную сторону, после чего наблюдается небольшое изменение потенциала в катодную сторону. Резкий скачок потенциала в анодную сторону, по-видимому, обусловлен наличием электронного взаимодействия между молекулами нитрометана и палладиевым электродом, в результате которого образуются ионы CH_3NO_2^- ; поскольку, однако, электрод не получает электронов дополнительно, электронное взаимодействие прекращается и в дальнейшем происходит заполнение поверхности палладиевого электрода молекулами нитрометана.

Адсорбционная способность нитрометана определялась по количеству электричества, пошедшего на восстановление нитрометана, находящегося лишь в адсорбционном слое электрода [3]. Расчеты показали, что молекулы нитрометана полностью покрывают электрод как в кислой, так и в щелочной среде. Скорость адсорбции большая: за

первую минуту в кислой среде адсорбируется до 85% молекул нитрометана от предельного количества их, а в щелочной — до 70%. Последнее обстоятельство показывает, что скорость диффузии нитрометана к поверхности электрода не является лимитирующей в процессах восстановления и электровосстановления нитрометана на палладиевом электроде. Изменение потенциала электрода в анодную сторону при адсорбции нитрометана, очевидно, также показывает, что нитрометан при адсорбции ориентируется нитрогруппой к поверхности электрода.

Восстановление нитрометана

При восстановлении сорбированным водородом нитрометан вошел в электролит с палладиевым электродом, насыщенным водородом до потенциала обратимого водородного электрода (избыток водорода из раствора удалялся азотом), и по изменению потенциала электрода во времени изучалось взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом. Электродом сравнения служил водородный электрод в том же растворе (рис. 1, кривые III, V). При введении нитрометана в кислой среде (рис. 1, кривая III) наблюдается быстрый скачок потенциала в анодную сторону до 0,5 *b*, затем — медленное изменение его в катодную сторону до 0,3 *b* и, наконец, снова повышение в анодную сторону, сначала очень медленное (в течение 2,5 часов до значения 0,32 *b*), а затем сравнительно быстрое (до значения 0,680 *b*). Начальное быстрое изменение потенциала в анодную сторону, по-видимому, обусловлено переходом электронов с палладиевого электрода на молекулы нитрометана, после чего происходит взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом. Скорость восстановления нитрометана сорбированным водородом невелика, судя по тому, что потенциал электрода смещается лишь спустя 3,5 часа после начала опыта в анодную сторону до 0,680 *b*, что соответствует отсутствию сорбированного водорода на палладиевом электроде. Если довести значение потенциала палладиевого электрода анодной поляризацией до 0,1 *b* (то есть снять основную массу адсорбированного водорода), то при введении нитрометана наблюдается быстрое смещение потенциала электрода в анодную сторону до 0,35 *b*, затем небольшое изменение потенциала в катодную сторону и снова сравнительно быстрое отклонение в анодную сторону до значения 0,68 *b* (рис. 1, кривая IV).

Взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом в щелочной среде (рис. 1, кривая V) характеризуется небольшим скачком потенциала в анодную сторону и очень медленным изменением его до значения 0,2 *b* (в течение 6 час.). При этом оказалось, что не весь сорбированный водород реагирует с нитрометаном; это подтверждается тем, что снятая после опыта катодная кривая заряжения электрода показывает наличие значительного количества сорбированного на нем водорода.

Было изучено влияние отравления палладиевого электрода атомарными ртутью и мышьяком в кислой среде и ионами цинка — в щелочной на взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом. Поверхность электрода отравлялась на 0,1, 0,3, 1, 3, 10, 25, 50, 100%; применялся также и большой избыток отравителя [4]. После каждой серии опытов осадок палладия снимался с отравленного электрода и последний вновь палладировался.

На рис. 2 показано влияние отравления палладиевого электрода ртутью на взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом.

При отравлениях 0,1—3% истинной поверхности электрода

(рис. 2, кривые II и IV) после первоначального быстрого изменения потенциала в анодную сторону наблюдается задержка в изменении потенциала при 0,08—0,12 в, характеризующая восстановление нитрометана водородом, имеющим небольшую энергию связи и появляющимся на поверхности электрода в результате процесса $H_{с.} - H_{адс.}$, ускоренного атомами ртути [4]. Отравление электрода ртутью на 10% (рис. 2, кривая V) вызывает появление второй задержки в изменении потенциала в области 0,2—0,22 в: ртуть вытесняет абсорбированный водород; часть его, обладающая малой энергией связи, хорошо восстанавливает нитрометан, а обладающая повышенной энергией связи восстанавливает нитрометан значительно медленнее. При последующих

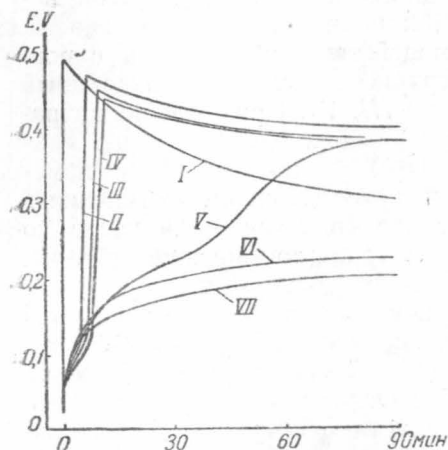


Рис. 2. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью на взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом: I — чистый электрод, II—VII — отравления 0,1, 1, 3, 10, 25 и 50% поверхности электрода

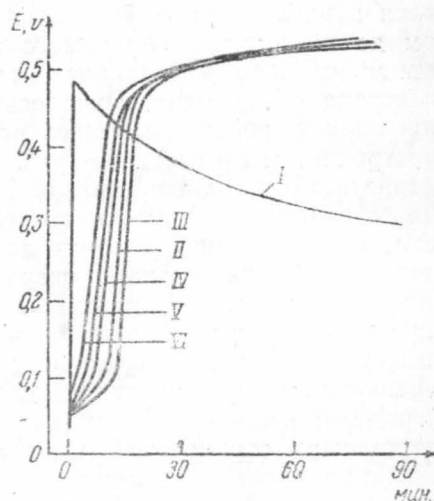


Рис. 3. Влияние отравления палладиевого электрода мышьяком на взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом: I — чистый электрод, II—VI — отравления 1, 3, 10, 25 и 50% поверхности электрода

отравлениях количество сорбированного водорода на палладиевом электроде все время уменьшается, так как ртуть вытесняет его [4]; водород, появляющийся на поверхности электрода в результате диффузии, оказывается на центрах с повышенным адсорбционным потенциалом и практически нитрометан не восстанавливает.

Мышьяк десорбирует водород с палладиевого электрода в меньшей степени, чем ртуть, и при небольших отравлениях уменьшает энергию связи адсорбированного водорода, а при значительных — увеличивает ее и уменьшает способность водорода сорбироваться на палладиевом электроде [4] (рис. 3).

При отравлениях мышьяком 0,1—3% истинной поверхности электрода после первоначального быстрого изменения потенциала в положительную сторону при 0,05—0,1 в наблюдается задержка этого изменения, характеризующая восстановление нитрометана водородом, имеющим небольшую энергию связи и появляющимся на поверхности электрода в результате диффузии $H_{абс.} \rightarrow H_{адс.}$ (рис. 3, кривая II и III). При отравлении 10% истинной поверхности эта задержка уменьшается и потенциалы, при которых она наблюдается, более положи-

тельны; при последующих отравлениях задержка в изменении потенциала исчезает и происходит быстрое смещение его в анодную сторону, однако водород, появляющийся на поверхности электрода, имеет большую энергию связи благодаря действию атомов мышьяка и поэтому очень медленно восстанавливает нитрометан.

При отравлении цианом 0,1—3% истинной поверхности электрода ионы циана увеличивают скорость восстановления нитрометана сорбированным водородом в щелочной среде, так как уменьшают энергию связи водорода. Наибольшее увеличение скорости восстановления наблюдается при отравлении 0,1% поверхности электрода (рис. 4, кривая II). В этом случае процесс восстановления характеризуется скачком потенциала до 0,185 в, быстрым смещением потенциала в катодную сторону до 0,06 в и медленным изменением его в анодную сторону до 0,20 в (в течение 2 часов, а на чистом электроде — в те-

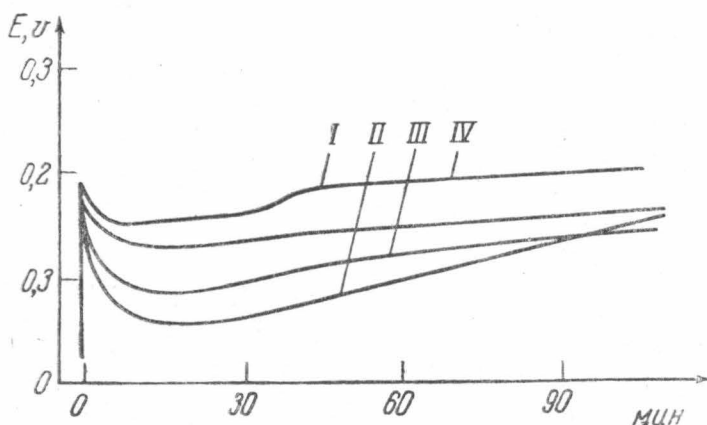


Рис. 4. Влияние отравления палладиевого электрода ионами циана на взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом: I — чистый электрод, II—V — отравления 0,1, 1, 3 и 10% поверхности электрода

чение 6 часов). Восстановление нитрометана идет за счет адсорбированного водорода. При отравлении поверхности электрода на 10—100% вследствие уменьшения количества адсорбированного водорода (его место занимают ионы циана) и увеличения его энергии связи процесс восстановления прекращается; это объясняется тем, что ионы циана не только меняют энергию связи адсорбированного водорода, но и уменьшают скорость процесса $H_{\text{абс.}} \rightarrow H_{\text{адс.}}$, так как занимают пути выхода адсорбированного водорода на поверхность электрода.

На рис. 5 изображено влияние отравления палладиевого электрода мышьяком, ртутью и ионами циана на взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом (в течение часа).

По оси ординат отложено количество водорода, вступающее в реакцию с нитрометаном; при этом за 100% взято количество водорода, сорбированного на чистом электроде. По оси абсцисс — отравление поверхности электрода в процентах к ее истинной величине (величина истинной поверхности определялась из кривой заряжения по емкости палладиевого электрода в двойном слое).

Взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом (особенно в кислой среде) первоначально характеризуется резким скачком потенциала электрода в анодную сторону, так как молекулы нит-

рометана имеют ярко выраженное свойство забирать электроны от палладиевого электрода и превращаться на его поверхности в ионы CH_3NO_2^- . Но в случае взаимодействия нитрометана с сорбированным водородом сам скачок, возможно, включает еще и восстановление нитрометана адсорбированным водородом с очень малой энергией связи, который имеется на электроде в небольшом количестве. Это предположение подтверждается тем, что скачок потенциала при введении нитрометана на палладиевый электрод, лишенный слабо связанного водорода, значительно меньше (см. рис. 1, кривые IV и III). После скачка потенциал медленно изменяется в катодную сторону; это может быть объяснено тем, что ионы CH_3NO_2^- возвращают часть электронов

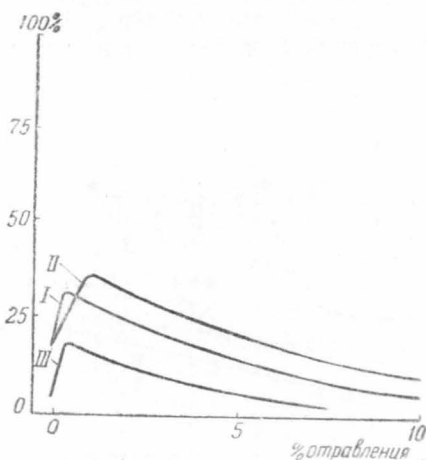


Рис. 5. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на восстановление нитрометана сорбированным водородом: I — отравление ртутью, II — мышьяком, III — ионами циана

электроду. Процесс восстановления нитрометана идет с малой скоростью, так как лимитируется скоростью диффузии абсорбированного водорода на поверхности электрода, а также и тем, что водород, появившийся на поверхности электрода в результате процесса $\text{H}_{\text{абс}} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$ имеет повышенную для данной реакции энергию связи и является малореакционноспособным. Сказанное подтверждается ходом кривой IV на рис. 1.

Восстановление нитрометана в щелочной среде идет с крайне малой скоростью (см. рис. 5), очевидно, потому, что в щелочной среде энергия связи адсорбированного водорода на палладиевом электроде значительно выше, чем в кислой среде. Помимо этого, в щелочной среде очень замедлен процесс $\text{H}_{\text{абс}} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}}$, и поэтому абсорбированный водород практически не участвует в восстановлении нитрометана.

Атомарные ртуть, мышьяк и ионы циана увеличивают скорость восстановления нитрометана сорбированным водородом при небольших отравлениях (рис. 5). Это, по-видимому, объясняется тем, что эти отравители в малых дозах уменьшают энергию связи адсорбированного водорода, что оказывается выгодным для восстановления нитрометана. При больших отравлениях (более 10% истинной поверхности

электрода) процесс восстановления нитрометана прекращается, так как ртуть десорбирует водород с палладиевого электрода, мышьяк десорбирует водород и увеличивает энергию связи адсорбированного водорода, а ионы циана, занимая поверхность электрода, уменьшают количество адсорбированного водорода и закрывают выходы адсорбированного водорода на поверхность электрода. Экспериментальные данные позволяют заключить, что процесс восстановления нитрометана сорбированным водородом на палладиевом электроде протекает по водородному механизму и скорость восстановления зависит от энергии связи адсорбированного водорода и скорости диффузии адсорбированного водорода на поверхность электрода. Наиболее реакционно-способным является водород с малой энергией связи.

Электровосстановление нитрометана

Электровосстановление нитрометана изучалось путем снятия поляризационных кривых. Нитрометан вводился на поверхность электрода при потенциале 0,5—0,6 в. Катодная поляризация включалась после установления постоянного значения потенциала. Результаты опытов представлены на рис. 6—9, где по оси ординат отложены значения потенциала в вольтах по отношению к обратимому водородному по-

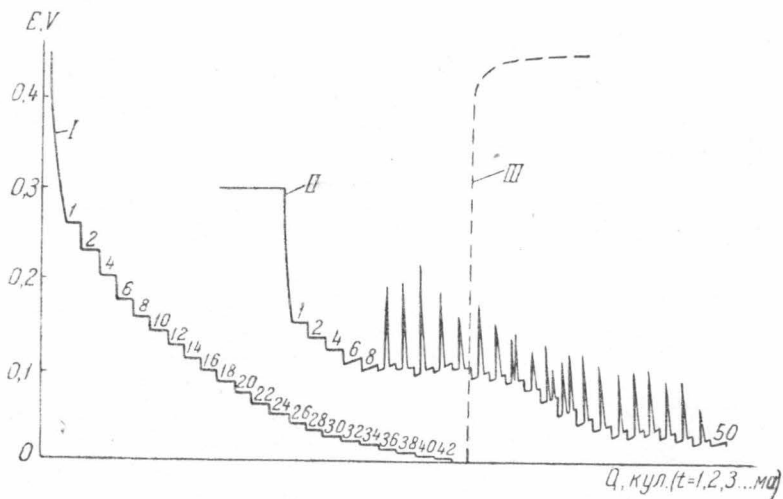


Рис. 6. Электровосстановление нитрометана: I — после адсорбции в двойном слое, II — после взаимодействия с сорбированным водородом

тенциалу в данном растворе, а по оси абсцисс — количество электричества в кулонах. Цифры над площадками обозначают силу тока в миллиамперах, при которой сохраняется данный потенциал. Электровосстановление нитрометана в кислой среде начинается при потенциале 0,260 в (рис. 6, кривая I); скорость этого процесса растет по мере увеличения катодной поляризации. Кинетика данного процесса подчиняется уравнению Тафеля $b = 0,116$ в начальной стадии и постепенно растущим по мере увеличения поляризации.

Взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом в кислой среде характеризуется задержкой в изменении потенциала при 0,3 в, обусловленной малой скоростью восстановления нитрометана

сорбированным водородом (см. рис. 1). Если не ждать конца реакции восстановления нитрометана сорбированным водородом и при потенциале 0,3 в включить катодную поляризацию, то сначала наблюдается нормальный ход поляризации (рис. 6, кривая II); однако при потенциалах 0,11—0,1 в дальнейшее повышение силы тока приводит к смещению потенциала сначала в катодную сторону, а затем резкими бросками в анодную. Здесь мы наблюдаем явное самоускорение процесса электровосстановления нитрометана, которое наблюдается во всех случаях, если на палладиевом электроде имеется абсорбированный водород даже в небольших количествах. На процесс электровосстановления нитрометана исключительное влияние оказывает среда: в щелочной среде электровосстановление не происходит.

Было изучено влияние отравления палладиевого электрода атомарными ртутью и мышьяком в кислой среде и ионами циана — в

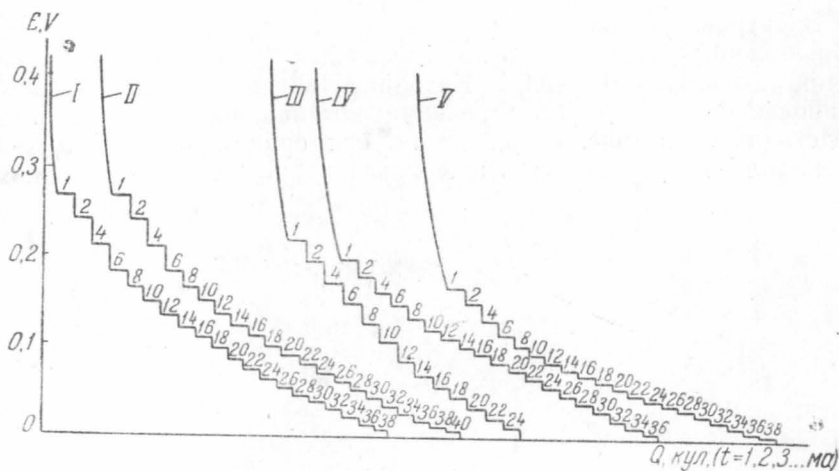


Рис. 7. Влияние отравления палладиевого электрода ртутью на электровосстановление нитрометана: I — чистый электрод, II—V — отравления 0,1, 1, 25 и 100% поверхности электрода

щелочной среде на процесс электровосстановления нитрометана. Соотношения при отравлении взяты те же, что и при взаимодействии нитрометана с сорбированным водородом: отравлялось 0,1, 0,3, 1, 3, 10, 25, 50 и 100% истинной поверхности электрода; применялся также и большой избыток отравителя. Истинная поверхность электрода перед отравлением ионами циана равнялась 6500 см², ртутью — 6100 см², мышьяком — 4600 см²; после каждой серии опытов по отравлению осадок палладия снимался и электрод вновь палладировался. Методика отравления описана нами ранее [7].

Последовательное отравление поверхности палладиевого электрода ртутью постепенно снижает потенциал начала электровосстановления от 0,260 до 0,165 в; скорость электровосстановления при этом меняется своеобразно. При отравлении поверхности электрода ртутью на 0,1% скорость электровосстановления нитрометана несколько выше исходной (рис. 7, кривая II), при отравлении 0,3% она равна исходной, а при отравлении 1% — резко падает.

При последующих отравлениях поверхности электрода ртутью скорость электровосстановления нитрометана растет и становится равной первоначальной. Кинетика электровосстановления нитрометана при

небольших отравлениях электрода (0,1—1%) подчиняется уравнению Тафеля, где $b=0,116$ лишь в начальной стадии и растет по мере увеличения поляризации. При дальнейших отравлениях $b < 0,116$ в начальной стадии и незначительно растет по мере увеличения поляризации.

Отравление поверхности палладиевого электрода ртутью подавляет самоускорение электровосстановления нитрометана, наблюдаемое в тех случаях, когда электрод содержит абсорбированный водород: при последовательном отравлении это самоускорение уменьшается, а при отравлении поверхности электрода на 10% и выше совсем исчезает.

Последовательное отравление поверхности палладиевого электрода мышьяком (рис. 8) почти не меняет потенциала начала электро-

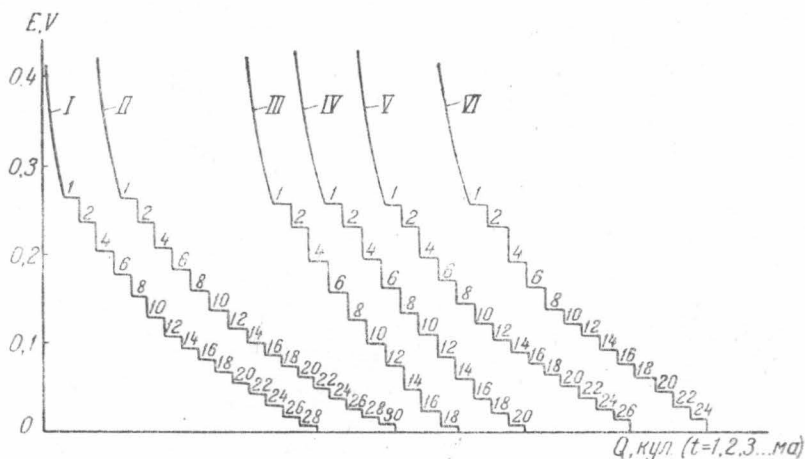


Рис. 8. Влияние отравления палладиевого электрода мышьяком на электровосстановление нитрометана: I — чистый электрод, II—VI — отравления 0,1 3, 10, 25 и 100% поверхности электрода

восстановления нитрометана*, скорость электровосстановления меняется своеобразно.

При отравлении поверхности электрода мышьяком на 0,1% скорость электровосстановления нитрометана незначительно повышается (рис. 8, кривая II), при отравлении 0,3% — становится несколько меньше исходной, а при отравлениях 1—3% — резко уменьшается. При последующих отравлениях палладиевого электрода мышьяком скорость электровосстановления нитрометана растет, проходя через максимум; при отравлении 100% поверхности электрода она на 20% меньше первоначальной. Кинетика электровосстановления нитрометана на электроде, отравленном небольшим количеством мышьяка, лишь в начальной стадии подчиняется уравнению Тафеля с $b=0,116$, затем коэффициент b быстро растет; при больших отравлениях он значительно выше 0,116.

* При отравлении электрода большим избытком мышьяка (1000% от теоретически необходимого) начало электровосстановления нитрометана снизилось до потенциала 0,175 b , скорость процесса уменьшилась в 5 раз. Повторный опыт на этом электроде через 2 суток показал уменьшение скорости на 65% (по сравнению с чистым электродом) при 0,220 b . Это показывает, что мышьяк проникает в кристаллическую решетку палладия.

Отравление¹ поверхности палладиевого электрода мышьяком постепенно снижает эффект самоускорения. При отравлении 25% поверхности он исчезает. Электровосстановление нитрометана в щелочной среде не идет, но при отравлении поверхности электрода ионами циана на 0,1% (рис. 9, кривая II) наблюдается электровосстановление нитрометана и в щелочной среде.

При последующих отравлениях электрода ионами циана восстановление нитрометана прекращается, что видно из рис. 10, на котором изображено влияние отравления поверхности палладиевого электрода мышьяком, ртутью и ионами циана на абсолютную скорость электровосстановления нитрометана, которая выражена в амперах на квадрат-

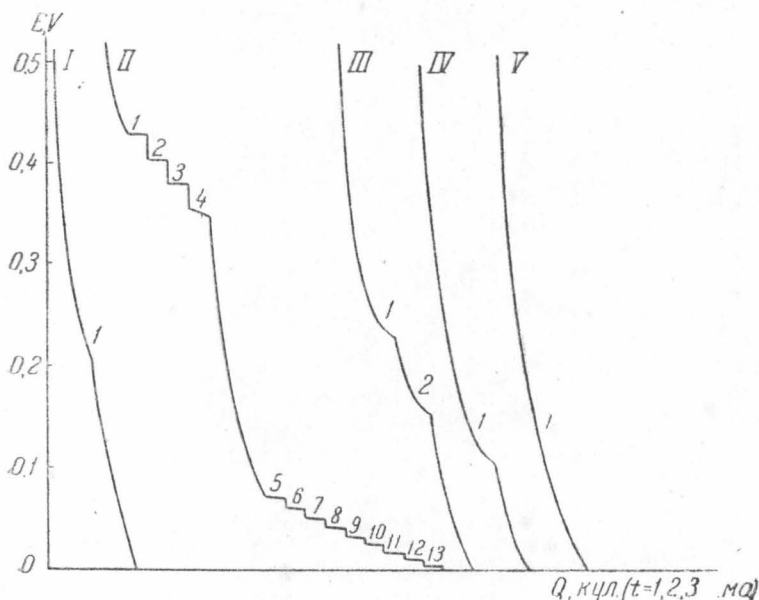


Рис. 9. Влияние отравления палладиевого электрода ионами циана на электровосстановление нитрометана: I — чистый электрод, II—V — отравления 0,1, 1, 3 и 10% поверхности электрода

ный сантиметр истинной поверхности электрода. По оси ординат отложена абсолютная скорость электровосстановления, а по оси абсцисс — отравление поверхности в процентах к истинной величине ее. Сравнение скоростей дано при потенциале обратимого водородного электрода. Следует отметить, что при электровосстановлении нитрометана хотя и происходит насыщение палладиевого электрода водородом, но нитрометан мешает этому насыщению, так как при отключении поляризации при потенциале обратимого водородного электрода потенциал электрода быстро уходит в область двойного слоя и не показывает наличия больших количеств сорбированного водорода (рис. 6, кривая III).

Чтобы выяснить механизм электровосстановления, рассмотрим экспериментальные данные по электровосстановлению нитрометана на палладиевом электроде.

Взаимодействие нитрометана с сорбированным водородом на палладиевом электроде в кислой среде и адсорбция его в области двой-

ного слоя электрода характеризуются резким скачком потенциала в анодную сторону; это объясняется тем, что молекулы нитрометана имеют ярко выраженную способность забирать электроны с электрода и превращаться в заряженные частицы CH_3NO_2^- . При катодной поляризации на электрод непрерывно поступают электроны, поэтому адсорбированные на электроде молекулы нитрометана, присоединяя их, легко переходят в частицы CH_3NO_2^- , которые затем восстанавливаются ионами гидроксония. Нитрометан адсорбируется на палладиевом электроде группой $-\text{NO}_2$, которая легко восстанавливается адсорби-

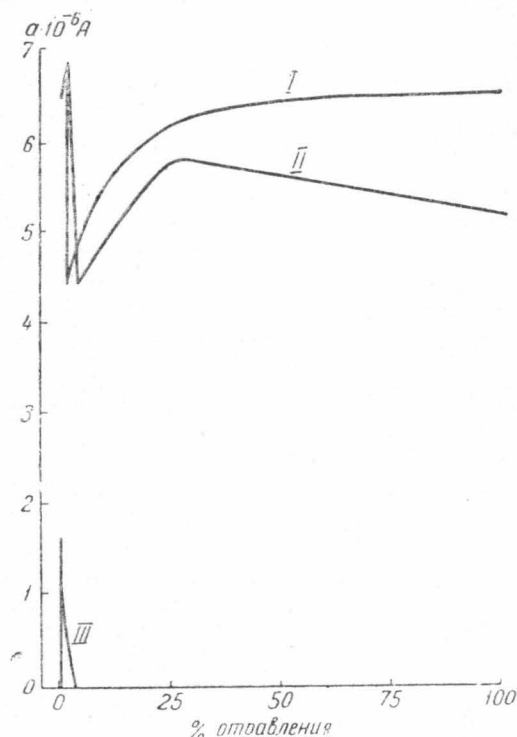


Рис. 10. Влияние отравления электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на абсолютную скорость электровосстановления нитрометана: I — отравление ртутью, II — отравление мышьяком, III — отравление ионами циана

рованным водородом. Поэтому возможно, что электровосстановление нитрометана протекает и через адсорбированный водород. Действительно, ртуть и мышьяк подавляют водородный механизм восстановления. Но, в отличие от обычного гидрирования, малые порции ртути (0,1—0,3%; рис. 7 и 10) совершенно не оказывают токсического действия на электровосстановление нитрометана. Незначительное повышение скорости электровосстановления при отравлении электрода ртутью на 0,1%, по-видимому, связано с тем, что ртуть при малых отравлениях уменьшает энергию связи адсорбированного водорода, еще не десорбируя его (это показывают кривые заряжения палладиевого электрода). Резкое понижение скорости электровосстановления

нитрометана при отравлении поверхности электрода ртутью на 1% указывает на подавление реакции, идущей через адсорбированный водород; сказывается десорбирование водорода ртутью (процесс, идущий по электронному механизму, ртуть не подавляет). Повышение скорости электровосстановления нитрометана при последующих отравлениях электрода ртутью, очевидно, обусловлено тем, что на участках поверхности электрода, занятых атомарной ртутью, начинается электровосстановление по электронному механизму; это подтверждается тем, что при отравлении поверхности палладиевого электрода ртутью на 100% и более скорость электровосстановления нитрометана равна первоначальной.

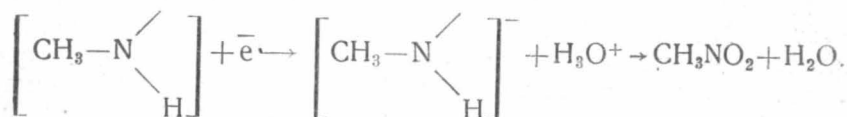
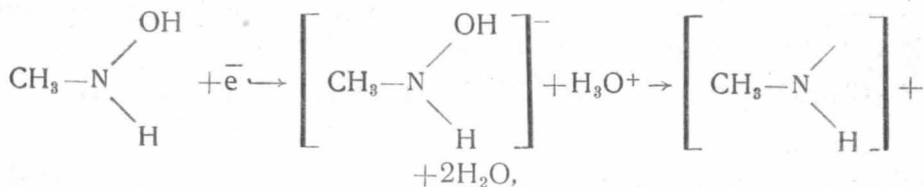
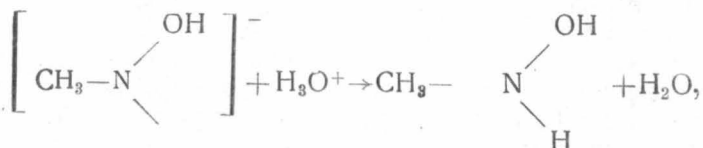
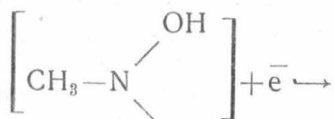
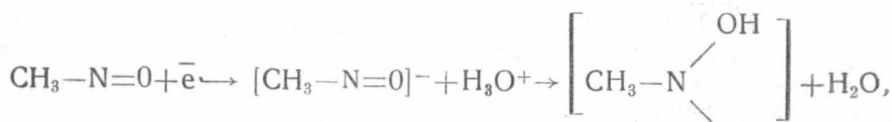
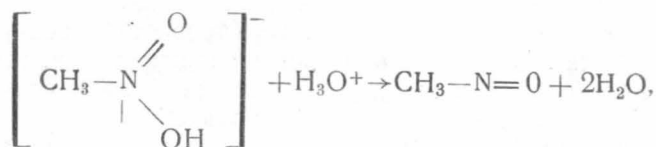
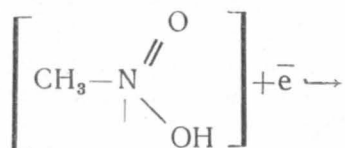
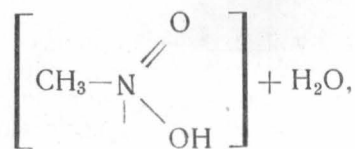
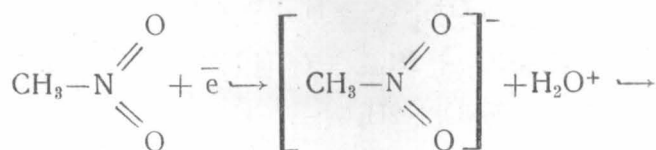
Это обстоятельство позволяет также заключить, что электровосстановление нитрометана (в кислой среде) при больших отравлениях поверхности электрода ртутью идет по электронному механизму с равной скоростью как на палладиевых центрах, так и на участках поверхности, занятых атомарной ртутью. Увеличение скорости электровосстановления нитрометана при отравлении поверхности электрода мышьяком на 0,1% объясняется тем, что мышьяк в малых дозах уменьшает энергию связи адсорбированного водорода, что выгодно для восстановления нитрометана через адсорбированный водород. Резкое падение скорости электровосстановления при отравлениях 1—3% поверхности электрода связано с тем, что мышьяк увеличивает энергию связи адсорбированного водорода, уменьшает скорость разряда ионов гидроксония [5, 6] и этим подавляет водородный механизм электровосстановления нитрометана.

Повышение скорости электровосстановления нитрометана при дальнейшем отравлении электрода мышьяком, по-видимому, обусловлено тем, что на участках поверхности, занятых мышьяком, начинается электровосстановление нитрометана по электронному механизму, доказательством чего служит тот факт, что на палладиевом электроде, отравленном большим избытком мышьяка (см. примечание на стр. 143), электровосстановление нитрометана все же происходит, хотя и с небольшой скоростью. Скорость электровосстановления нитрометана по электронному механизму на центрах, занятых мышьяком, меньше, чем на палладиевых центрах, поэтому наблюдается максимум в изменении скорости электровосстановления (рис. 10, кривая II).

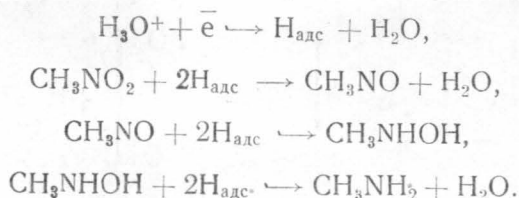
Электровосстановление нитрометана не идет в щелочной среде, но небольшие отравления поверхности электрода ионами циана (рис. 9) вызывают этот процесс (начинается при потенциале 0,430 *b*, когда на электроде еще нет адсорбированного водорода). Однако при потенциалах 0,345—0,075 *b* наблюдается резкое его торможение (рис. 9, кривая II), после чего он продолжается в области 0,075—0,0 *b*. По-видимому, ионы циана при отравлении небольшими дозами способствуют протеканию электровосстановления нитрометана как по электронному механизму, так и через адсорбированный водород (ионы циана в небольших дозах, очевидно, способствуют процессу $\text{CH}_3\text{NO}_2 + e \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2^-$, и, кроме того, уменьшая энергию связи адсорбированного водорода, вызывают электровосстановление по водородному механизму).

Все опытные данные позволяют заключить, что электровосстановление нитрометана в кислой среде на палладиевом электроде протекает по смешанному механизму и преимущественно по электронному (примерно на $\frac{2}{3}$, так как ртуть уменьшает скорость максимально на 35% — рис. 10). Процесс электровосстановления нитрометана можно выразить следующими схемами:

I. По электронному механизму:

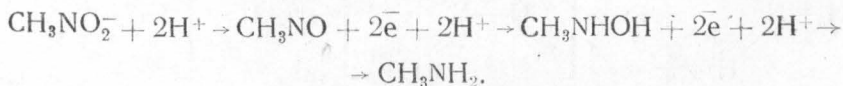


II. Через адсорбированный водород с малой энергией связи:



По электронно-радикальной схеме I процесс электровосстановления нитрометана определяется стадией присоединения электрона к молекуле нитрометана или к соответствующему радикалу и стадией взаимодействия органического иона с протоном, получающимся за счет гидратации иона гидроксония.

Особенностью электровосстановления нитрометана на палладиевом электроде в кислой среде является наличие активации процесса в тех случаях, когда электрод содержит адсорбированный водород. Начало активации процесса наблюдается при потенциалах 0,1—0,11 в, когда при катодной поляризации водород начинает проникать в кристаллическую решетку палладиевого электрода. Нам кажется, что наиболее вероятным объяснением этого явления может быть следующее: если палладиевый электрод имеет адсорбированный водород, то последний находится в решетке палладия в виде протонов, имеющих общее электронное облако с атомами палладия. В этом случае энергия кристаллической решетки палладия несколько повышена за счет ее расширения; при электровосстановлении нитрометана на поверхности палладиевого электрода всегда имеется достаточно большое количество частиц CH_3NO_2^- (поскольку молекулы нитрометана имеют большое сродство к электрону и при катодной поляризации легко переходят в заряженные частицы CH_3NO_2^-) и к поверхности электрода непрерывно подходят ионы гидроксония. Из них часть реагирует с частицами CH_3NO_2^- или продуктами восстановления (по схеме I), а часть разряжается и на поверхности электрода появляется адсорбированный водород. Если он присоединяется к адсорбционному центру с малой энергией связи, то происходит восстановление молекул нитрометана, если же он оказался на адсорбционном центре с повышенной энергией связи, то он должен проникнуть в кристаллическую решетку палладия, так как при этих потенциалах начинается ее насыщение водородом. Во время перехода $\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_{\text{абс}}$ кристаллическая решетка палладия несколько расширяется, атом становится протоном, но в это время его забирает частица CH_3NO_2^- , вслед за ним, как по пролому, устремляются протоны из кристаллической решетки палладия, чему способствует и несколько повышенная энергия кристаллической решетки палладия. Поэтому мгновенно происходит ионно-протонный акт:



В результате большого числа таких взаимодействий количество адсорбированного водорода на палладиевом электроде уменьшается, вследствие этого потенциал электрода смещается в анодную сторону. Так как ртуть и мышьяк при больших отравлениях десорбируют водород с палладиевого электрода, то при электровосстановлении нитрометана они мешают проникновению водорода в кристаллическую решетку

палладия. Поэтому наблюдается прекращение активации при электровосстановлении нитрометана на палладиевом электроде, отравленном большими количествами ртути и мышьяка.

Выводы

Проведено исследование процессов адсорбции, восстановления сорбированным водородом и электровосстановления нитрометана в кислой и щелочной среде, а также изучено влияние отравления палладиевого электрода ртутью, мышьяком и ионами циана на процессы восстановления и электровосстановления.

Показано, что адсорбция нитрометана на палладиевом электроде первоначально сопровождается электронным взаимодействием молекул нитрометана с электродом.

Отравление палладиевого электрода небольшими количествами ртути, мышьяка и ионов циана ускоряет процесс восстановления нитрометана сорбированным водородом. Скорость восстановления нитрометана сорбированным водородом зависит от энергии связи адсорбированного водорода и скорости диффузии адсорбированного водорода на поверхность электрода. Восстановление нитрометана практически производится лишь водородом с малой энергией связи. Электровосстановление нитрометана в кислой среде идет с большой скоростью, в щелочной — не происходит.

При электровосстановлении нитрометана на палладиевом электроде, имеющем адсорбированный водород, наблюдается активация процесса электровосстановления в кислой среде, которая подавляется по мере отравления электрода ртутью и мышьяком.

Электровосстановление нитрометана в кислой среде протекает по смешанному механизму и преимущественно по электронному. Отравление электрода значительными количествами ртути и мышьяка вызывает подавление водородного механизма электровосстановления нитрометана. Ионы циана в небольших дозах вызывают электровосстановление нитрометана в щелочной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pierron. Bull. Soc. Chim., 21, 78, 1899.
2. Изгарышев Н. А., Петрова А. А. ЖФХ, 24, 745, 1950.
3. Шлыгин А. И. Труды совещания по электрохимии. Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322—332.
4. Шлыгин А. И. Уч. зап. Казахск. ун-та, 13, вып. 2, 139, 1951.
5. Долин П., Эршлер Б. ЖФХ, 14, 886, 1940.
6. Долин П., Эршлер Б., Фрумкин А. ЖФХ, 14, 905, 1940.
7. Шашкина А. В. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астрон., физ., химии, № 5, 1958.

Поступила в редакцию
4.10 1957 г.

Кафедра физической химии