

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и М. Я. ФИОШИН
**АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА КАТОДЕ
И ПОТЕНЦИАЛЫ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

На роль нулевой точки материала катода в процессах электровосстановления органических веществ указывается в ряде работ Л. И. Антропова (1). В этих работах показано, что электровосстановление органических веществ может прекратиться при удалении от нулевой точки электрода. Электровосстановление органических веществ протекает с высокой эффективностью лишь в том случае, когда потенциал восстановления не слишком удален от нулевой точки электрода.

Целью настоящей работы является проверка этого положения на примере нитробензойных кислот. Нами предпринята также попытка связать потенциалы восстановления нитробензойных кислот и их адсорбцию на ртути с полярностью молекул этих соединений.

Потенциалы восстановления нитробензойных кислот определялись из поляризационных кривых, которые снимались быстрым способом. Для этой цели использовался трехшейфовый осциллограф, снабженный специальным усилительным устройством. Поляризационные кривые снимались на катодах из олова, свинца, ртути, графита и меди. Католитом служил раствор 2,38 *N* химически чистой соляной кислоты, содержащей 0,2 г/л нитробензойной кислоты. Температура католита равнялась 25°.

Максимальная плотность тока достигала 12 а/дм². В табл. 1 произведено сопоставление потенциалов восстановления нитробензойных кислот с потенциалами нулевой точки катодов (2, 3). Значения потенциалов даны относительно нормального водородного электрода.

С. А. Войткевич отметил существование связи между полярностью органических веществ и эффективностью их восстановления (4). Чем больше дипольный момент органического деполаризатора, тем при менее отрицательных потенциалах происходит его восстановление. Как видно из табл. 1, большой разницы в потенциалах восстановления изомеров нитробензойных кислот не наблюдается, что соответствует незначительному различию дипольных моментов этих веществ. *o*-нитробензойная кислота имеет дипольный момент, равный $3,93 \cdot 10^{-18}$ абс. эл. ст. ед.; *m*-нитробензойная кислота обладает дипольным моментом, равным $3,59 \cdot 10^{-18}$ абс. эл. ст. ед. Дипольный момент *p*-нитробензойной кислоты примерно равен $4,0 \cdot 10^{-18}$ абс. эл. ст. ед. *.

* Измерение дипольных моментов нитробензойных кислот было произведено по нашему заказу В. Н. Васильевой в Физико-химическом институте им. Карпова.

Таблица 1

Катод	Потенциал нулевой точки катода	Потенциалы восстановления		
		<i>o</i> -нитробензойная к-та	<i>m</i> -нитробензойная к-та	<i>p</i> -нитробензойная к-та
Sn	-0,35	-0,33	-0,33	-0,29
Pb	-0,69	-0,63	-0,60	-0,58
Hg	-0,36	-0,47	-0,45	-0,52
C	-0,07	-0,44	-0,44	-0,48
Cu	-0,04	-0,20	-0,35	-0,34

Адсорбция нитробензойных кислот, тем не менее, довольно сильно зависит от их полярности. Нами сняты электрокапиллярные кривые в тех же растворах, что и поляризационные кривые. Ртуть, применявшаяся в капиллярном электрометре, перегонялась и промывалась в азотной кислоте. Электрокапиллярные кривые представлены на рис. 1.

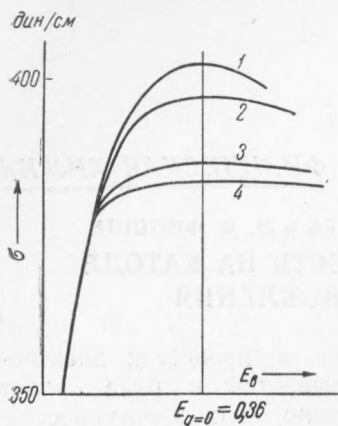


Рис. 1. 1 — HCl , 2 — $\text{HCl} + m$ -нитробензойная кислота, 3 — $\text{HCl} + o$ -нитробензойная кислота, 4 — $\text{HCl} + p$ -нитробензойная кислота

Из порядка расположения электрокапиллярных кривых видно, что адсорбция нитробензойных кислот на ртути прямо пропорциональна величинам их дипольных моментов. Электрокапиллярные кривые снимались до таких значений потенциала катода, при которых начиналось выделение водорода. Наблюдение за перемещением столбика ртути в капилляре электрометра осуществлялось при помощи микроскопа, окуляр которого был снабжен делениями.

В микроскоп же был хорошо виден пузырек водорода, образовавшийся в капилляре. В присутствии нитробензойных кислот электрокапиллярную кривую удавалось доводить без выделения водорода до более отрицательных значений потенциала, чем в случае применения раствора соляной кислоты, сво-

бодного от добавок нитробензойных кислот.

Повидимому, адсорбция нитробензойных кислот на катоде затрудняет выделение водорода, что отмечалось уже по отношению к другим поверхностно-активным добавкам (5).

Факт адсорбции вблизи потенциала нулевого заряда молекул нитробензойных кислот и незначительная удаленность потенциалов восстановления их от нулевой точки катода позволяют сделать вывод, что процесс электровосстановления нитробензойных кислот, а возможно, и ряда других веществ (6-8) протекает за счет непосредственного перехода электрона с катода на электроположительный центр нитрогруппы с последующим участием ионов водорода в образовании продуктов восстановления.

Поступило
18 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Антропов, Тр. 2-й Всесоюз. конф. по теоретич. и прикл. электрохим. Киев, 1949; ЖФХ, 24, в. 12, 1428 (1950); ЖФХ, 25, в. 12, 1944 (1951); Тр. Ереванск. политехн. ин-та, 2, 97 (1946). ² Б. Н. Кабанов, Приложение к книге С. Глестона, Введение в электрохимию, 1951, стр. 727. ³ Справочник химика, 3, 1952, стр. 590. ⁴ С. А. Войткевич, ЖФХ, 26, в. 6, 869 (1952). ⁵ Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, ЖФХ, 26, в. 9, 1326 (1952). ⁶ С. А. Войткевич, Непрямое электровосстановление щавелевой и салициловой кислот, Диссертация, М., 1949. ⁷ Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, ЖФХ, 24, в. 6, 745 (1950). ⁸ Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, № 6, 997 (1951).