

Л. Е. Тер-Минасян

Электросинтез *o*-фенилендиамин

Сообщение III. Влияние температуры на электровосстановление *o*-нитроанилина

В предыдущих сообщениях [1] нами было показано, что материал катода и катодная плотность тока оказывают значительное влияние на процесс электрохимического восстановления *o*-нитроанилина; особенно заметно влияние материала катода. Важным фактором в реакциях электровосстановления органических соединений является также температура; ее повышение понижает перенапряжение водорода, но увеличивает скорость вторичных процессов и диффузии деполяризатора к катоду. Фактически наблюдаемое влияние температуры на электрохимическое восстановление является результатом суммарного действия ее во всех трех перечисленных направлениях. Для процессов, не требующих высокого перенапряжения водорода, повышение температуры благоприятствует выходу. Если же процесс восстановления требует высокого отрицательного потенциала, который может быть достигнут применением, например, свинцового или ртутного катода при низких температурах, в этих случаях повышение температуры естественно, приводит к уменьшению выхода по току. Если при более низком катодном потенциале может образоваться какой-либо промежуточный продукт, то при повышении температуры будет образовываться почти исключительно именно этот продукт. Таким образом, изменение температуры является одним из методов, позволяющим изменять катодный потенциал данного электрода с целью повлиять на направление процесса восстановления. Необходимо помнить при этом, что нередко положительное влияние повышения температуры на увеличение скорости реакции перекрывается отрицательным влиянием, сказывающимся в снижении перенапряжения водорода.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния температуры на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на катодах из десяти различных металлов.

На основании предварительных опытов были выбраны следующие условия: катод—медь, цинк, ртуть, алюминий, графит, олово, свинец, железо, никель или платина; катодит—этиловый спирт (400,0 мл) + 4%-ный раствор едкого натра (400,0 мл); концентрация *o*-нитроанилина в катодите—0,4 моль/л = 44,20 г; анод—медная спираль; анолит—2%-ный раствор едкого натра; катодная плотность тока—10 а/дм²; температура 10, 40, 70°C. Методика эксперимента описана нами ранее [1].

Для проверки надежности полученных результатов выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу после электролиза и в этом ряду опытов определялись как извлечением из католита кристаллического *о*-фенилендиамина, так и диазотированием. Диазотирование производилось по способу, описанному нами ранее [1а]. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние температуры на выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу*

Материал катода	Температура в °С	Выходы <i>о</i> -фенилендиамина в %			
		методом выделения кристаллического вещества		методом диазотирования	
		по току	по веществу	по току	по веществу
Cu	10	57,7	68,9	61,8	73,0
	40	74,5	86,6	78,5	90,7
	70	75,4	88,1	79,7	92,2
Zn	10	50,1	57,2	54,2	61,5
	40	66,5	72,4	70,5	76,3
	70	67,7	73,3	71,5	77,8
Hg	10	61,2	69,8	65,8	73,8
	40	79,8	86,3	83,6	90,7
	70	80,8	87,0	85,0	91,3
Al	10	37,3	45,7	41,2	49,8
	40	46,0	57,2	50,2	61,4
	70	48,1	58,2	52,8	62,5
Графит	10	49,5	56,5	53,5	60,2
	40	64,2	70,9	68,3	74,6
	70	65,6	72,1	70,2	76,0
Sn	10	52,6	59,3	56,7	63,3
	40	68,1	74,1	72,0	78,2
	70	69,0	74,8	73,2	79,0
Pb	10	61,1	69,7	65,8	73,8
	40	83,0	89,9	86,7	94,0
	70	83,9	90,6	87,3	94,5
Fe	10	43,7	51,2	48,0	54,8
	40	58,4	67,6	62,5	71,4
	70	59,9	68,4	63,8	72,5
Ni	10	50,6	58,5	54,5	62,5
	40	62,0	68,7	66,3	72,9
	70	62,4	69,8	66,7	73,8
Pt	10	46,2	56,3	50,7	60,2
	40	55,5	67,8	59,6	71,7
	70	56,3	68,9	60,2	73,0

* Данные, относящиеся к температуре 40 °С, взяты из сообщения I [1].

Сопоставление данных таблицы показывает, что выходы *о*-фенилендиамина, определенные для одного и того же опыта двумя различными методами—взвешиванием выделенных количеств *о*-фенилендиамина и методом титрования католита, и в этой серии опытов значительно отличаются друг от друга; выходы, полученные методом диазотирования, во всех случаях на 3,4—4,7% больше выходов, полученных методом выделения кристаллического *о*-фенилендиамина, что, очевидно, можно объяснить неизбежностью потерь при извлечении из католита кристаллического продукта.

Повторные опыты по изучению влияния температуры на процесс электровосстановления *о*-нитроанилина не ставились, так как из данных, полученных при изучении влияния материала катода [1] видно, что воспроизводимость наших опытов вполне удовлетворительна, и результаты двух параллельных опытов отличаются друг от друга всего на 0,4—1,4%.

Опыты на упомянутых выше катодах показали, что в интервале температур от 10 до 70° выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу с повышением температуры растут, а оптимальной температурой является 70°. Однако этот рост выходов с повышением температуры выше 40° заметно задерживается, вследствие чего разница в выходах при 40 и 70° практически незначительна и находится в пределах ошибки опыта. Поэтому, вероятно, целесообразнее электровосстановление вести при 40°, так как при этом понизится количество испаряемого спирта. Кроме того, при более высоких температурах увеличиваются потери конечного продукта, по-видимому, за счет его окисления кислородом воздуха.

Наблюдаемое торможение роста выходов *о*-фенилендиамина по току и по веществу с повышением температуры свыше 40° наглядно видно на рисунках 1 и 2, на которых изображены кривые зависимости выходов по току и по веществу от температуры на катодах из десяти различных металлов. На участке температур от 10 до 40° наклон этих кривых, а следовательно и рост выходов *о*-фенилендиамина по току и по веществу заметно больше, чем на участке температур от 40 до 70°.

Увеличение выходов *о*-фенилендиамина с ростом температуры можно объяснить, по-видимому, тем, что при этом имеет место улучшение условий растворения деполяризатора в католите и значительный рост скорости диффузии деполяризатора к катоду.

Повышение выхода продукта восстановления по току, однако, неразрывно связано с поведением побочных процессов. Если бы при повышении температуры скорость побочного процесса повысилась в большей степени, нежели скорость основного процесса, то несмотря на значительное увеличение растворимости *о*-нитроанилина в католите и диффузии его к катоду, возможно, что выход основного продукта несколько снизился бы. Полученные нами данные, таким образом, показывают лишь, что хотя и не исключено, что повышение температуры ускоряет как основной процесс, так и побочный, но оно значи-

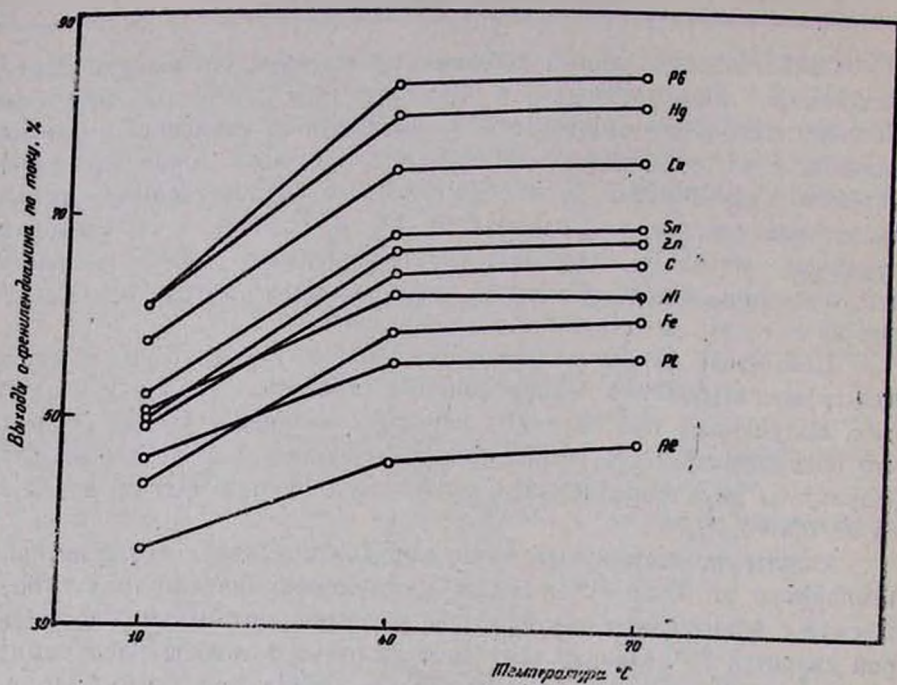


Рис. 1.

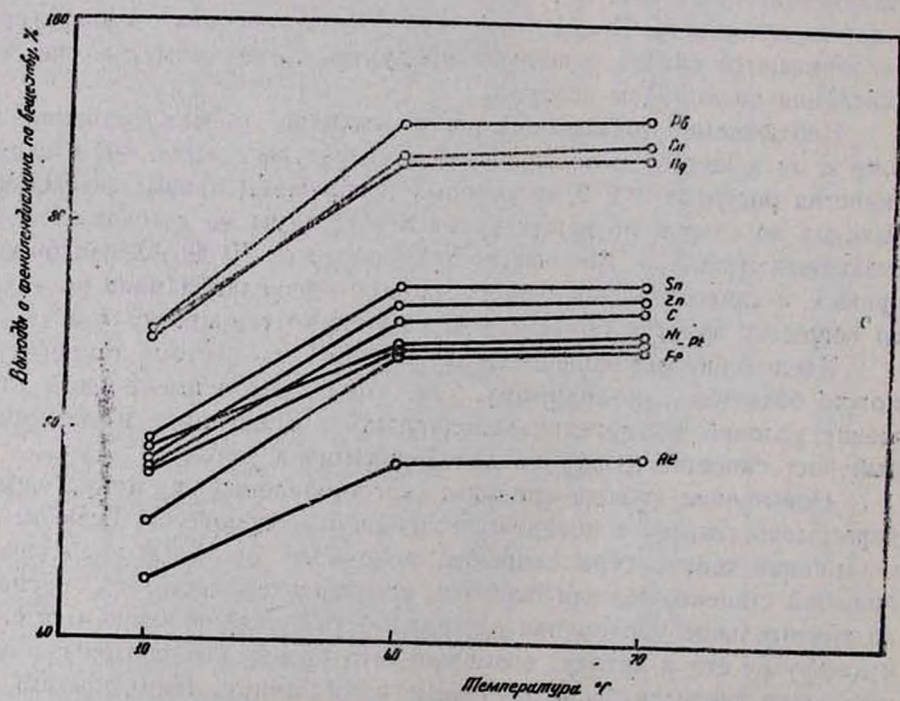


Рис. 2.

тельно больше влияет на скорость основного процесса. Как при температурах 10 и 40, так и при 70° наибольшие выходы *o*-фенилендиамина наблюдаются на свинцовом и ртутном катодах.

Одновременно с изучением влияния температуры химическими методами, нами было изучено также влияние температуры на катодный процесс восстановления *o*-нитроанилина методом поляризационных кривых, что дало возможность изучить кинетику этого процесса в водно-спиртовом растворе едкого натра на свинцовом катоде.

Зависимость между логарифмом плотности тока и температурой при постоянном потенциале электрода может быть представлена уравнением прямой [2]:

$$\lg I \text{ Const} - \frac{A}{2,303 RT}, \quad (1)$$

где I — плотность тока, A — энергия активации.

Экспериментальное подтверждение логарифмической зависимости плотности тока от температуры для различных процессов электролиза (анодный процесс выделения хлора и катодное электроосаждение меди) имеется в работах Горбачева и Жука [3], Горбачева и Измаилова [4]. В этих же работах подтверждается возможность определения эффективной энергии активации процесса. Жук установил также плавную нелинейную зависимость экспериментальной энергии активации от потенциала анода.

По кинетике катодного восстановления и анодного окисления органических соединений имеется лишь незначительное число работ. Так, в работах Хомутова [5] исследована кинетика анодного окисления анилина. В работах Горбачева и Вабеля [6] изучена кинетика электрохимического окисления нафталина, α -нафтохинона и его смесей с нафталином.

Наши исследования проводились в основном с применением 0,0125-молярного раствора *o*-нитроанилина в этиловом спирте. В качестве электролита служил разбавленный раствор едкого натра, прибавленный к раствору *o*-нитроанилина в таком количестве, чтобы общая концентрация равнялась 0,5 н. по NaOH.

Измерение напряжения проводилось при помощи точного вольтметра (класс 0,2), а силы поляризующего тока точным миллиамперметром (класс 0,2). Определение потенциала катода проводилось компенсационным методом на потенциометре ППТВ. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод с термостатирующей рубашкой. Раствор *o*-нитроанилина находился в U-образном электролизере, помещенном в водяной термостат. Анодом служила медная пластинка с видимой поверхностью 4,0 см², катодом — свинцовая пластинка с видимой поверхностью 4,0 см². Температура в электролизере и в насыщенном каломельном электроде сравнения поддерживалась одна и та же. Перед каждым опытом электроды тщательно промывались этиловым спиртом и большим количеством дистиллированной воды.

t °C	T	$\frac{1}{T} \times 10^4$	1,90 в		1,85 в		1,80 в	
			i	lg i	i	lg i	i	lg i
10	283,2	35,3	28,0	1,447	24,0	1,380	19,7	1,294
20	293,2	34,1	37,2	1,570	32,1	1,506	26,6	1,425
30	303,2	33,0	48,2	1,683	41,9	1,622	35,2	1,547
40	313,2	32,0	61,5	1,789	53,6	1,729	45,7	1,660
50	323,2	31,0	76,2	1,882	66,5	1,823	56,8	1,754
60	333,2	30,0	94,0	1,973	82,2	1,915	70,6	1,849
70	343,2	29,2	111,4	2,047	97,7	1,990	84,1	1,925

Опыты проводились следующим образом. В электролизер наливалось 100 мл исследуемого раствора, погружались электроды, электролитический ключ и устанавливался нужный температурный режим. После этого на электродах постепенно повышалось напряжение. Измерения делались через каждые 0,2 вольта, причем интервал времени от установления напряжения на электродах до измерения силы тока и потенциала катода был равен приблизительно 3 минутам. При каждом измерении выжидали в течение 5 минут. За это время потенциал катода обычно становился постоянным. Соблюдение вышеуказанных условий при измерениях обеспечивало получение достаточно воспроизводимых опытных данных.

Измерения для получения поляризационных кривых проводились в интервале 10—70°. Полученные поляризационные кривые изображены на рисунке 3. Как видно из поляризационных кривых, влияние температуры на поляризацию значительно; с повышением температуры поляризация заметно снижается. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличиваются число активных молекул в электролите и скорость диффузии молекул *о*-нитроанилина к электроду. Эти факторы значительно снижают поляризацию. Изучение влияния температуры на скорость электролиза позволяет сделать некоторые предположения относительно механизма электролиза.

На основании уравнения (1) может быть графически определена энергия активации. Если откладывать величины $\lg i$ по оси ординат, а по оси абсцисс величины $1/T$, то наклон прямой даст величину $A/2,303R$, откуда легко могут быть вычислены значения энергии активации.

По данным поляризационных кривых, изображенных на рисунке 3, нами была составлена таблица 2 для получения изопотенциальных кривых зависимости логарифма плотности тока от $1/T$. На рисунке 4 приведены изопотенциальные кривые зависимости логарифма плотности тока от $1/T$ при катодном процессе восстановления *о*-нитроанилина. Как видно из рисунка, эта зависимость графически изображается в виде ломанных прямых. Одна из этих прямых соответствует процессу, протекающему в интервале температур от 10 до 40°C, а другая — процессу, протекающему в интервале от 40 до 70°.

Таблица 2

1,75 в		1,70 в		1,65 в		1,60 в		1,55 в	
I	lgI	I	lgI	I	lgI	I	lgI	I	lgI
15,4	1,188	11,8	1,072	8,1	0,908	4,5	0,653	2,2	0,342
21,3	1,328	16,5	1,217	11,7	1,068	6,7	0,826	3,5	0,544
28,4	1,453	22,5	1,352	16,1	1,207	9,7	0,987	5,5	0,740
37,5	1,574	30,1	1,479	21,9	1,340	13,5	1,130	8,3	0,919
46,8	1,670	38,2	1,582	28,1	1,449	17,8	1,250	11,4	1,057
58,6	1,768	48,5	1,686	36,1	1,558	23,4	1,369	15,7	1,196
70,5	1,848	58,8	1,769	44,4	1,647	29,2	1,465	20,4	1,310

Наличие электрического поля у поляризованного электрода сказывается на энергии активации; поэтому влияние температуры на скорость электрохимического процесса необходимо проследить при условии равенства поляризации. Отметим, что при электрохимическом восстановлении о-нитроанилина между величинами логарифма плотности тока и обратной температуры в координатах $\lg I$, $1/T$ при постоянном потенциале ($\Delta \epsilon = \text{Const.}$) в довольно широком интервале потенциалов наблюдается определенная линейная зависимость.

По методу, изложенному выше, нами были определены энергии активации. Для этого из рисунка 4 определялись величины наклона прямых ($\text{tg}\varphi$). Полученные нами данные приведены в таблице 3.

На основании данных таблицы 3 и формулы (2)

$$A = -2,303R \cdot \text{tg}\varphi$$

где: $R = 1,986 \text{ кал. град}^{-1} \text{ моль}^{-1}$

$$A = -4,574 \cdot \text{tg}\varphi \quad (2)$$

вычисляются энергии активации. Данные, полученные нами относительно энергий активации, приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что энергии активации для процессов I (протекающих при 10—40°) и II (протекающих при 40—70°) при низких потенциалах катода (—1,55 вольт) заметно различаются; разница

Таблица 3

Потенциал катода вольт	Наклон прямой ($\text{tg}\varphi$)	
	I (10—40 °C)	II (40—70 °C)
1,90	—0,829	—0,736
1,85	—0,844	—0,743
1,80	—0,884	—0,757
1,75	—0,933	—0,783
1,70	—0,984	—0,829
1,65	—1,043	—0,879
1,60	—1,145	—0,964
1,55	—1,390	—1,122

Таблица 4

Потенциал катода вольт	Энергия активации (A), ккал/моль	
	I (10—40 °C)	II (40—70 °C)
1,90	37,9	33,7
1,85	38,6	34,0
1,80	40,4	34,6
1,75	42,7	35,8
1,70	45,0	37,9
1,65	47,7	40,2
1,60	52,4	44,1
1,55	63,6	54,3

20.0 11-12

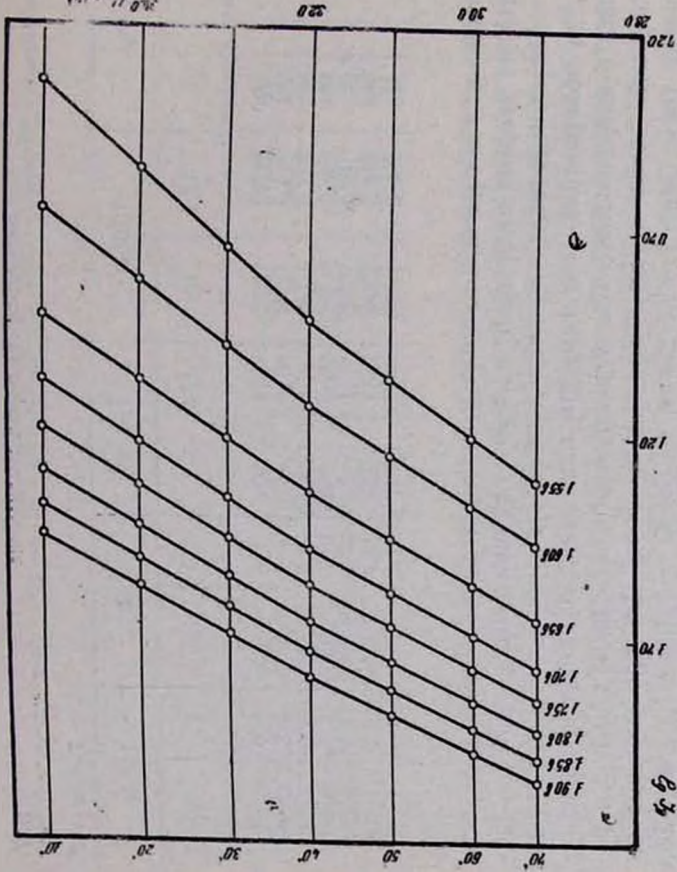
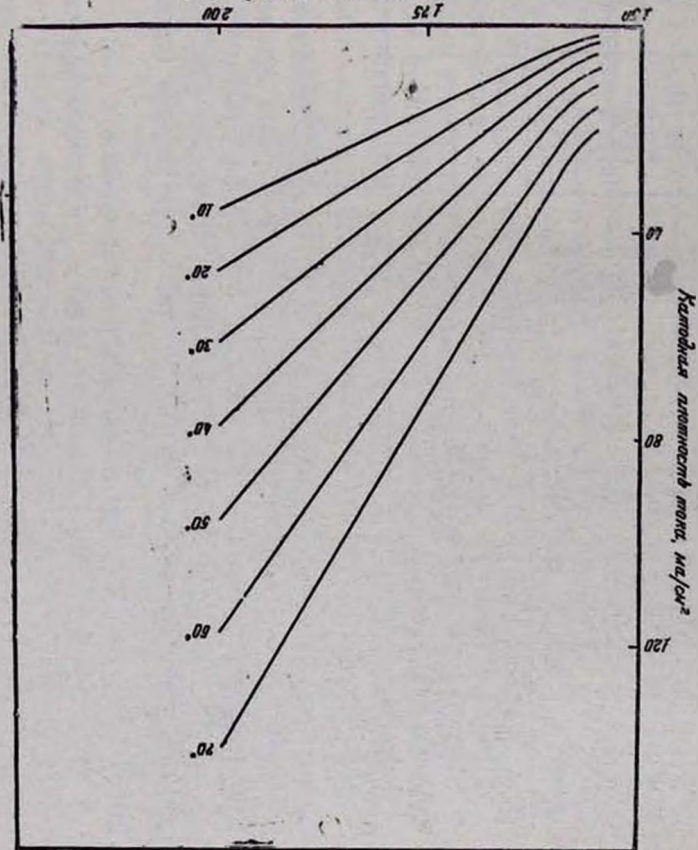


Рис. 3.

Помехи в канале, дБ



достигает величины 9,3 ккал. С повышением потенциала катода эта разница для процессов I и II постепенно снижается и при потенциале катода, равном —1,90 вольт, она становится равной всего 4,2 ккал.

Зависимость энергий активации обоих процессов (I, протекающего при температурах 10—40° и II, протекающего при температурах 40—70°) от потенциала свинцового катода приведена графически на рисунке 5. С увеличением потенциала катода энергия активации для процесса I плавно снижается от 63,6 до 37,9 ккал, для процесса II от 54,3 до 33,7 ккал.

На основании этой зависимости и величины энергии активации катодного восстановления *о*-нитроанилина можно сделать важные выводы, характеризующие природу электродных процессов.

Плавное понижение энергии активации процессов I и II при катодном восстановлении *о*-нитроанилина означает, что электрическое поле в прикатодном слое сообщает молекулам *о*-нитроанилина дополнительную энергию. В результате этого энергетический барьер реакции преодолевается легче, что равносильно снижению эффективной

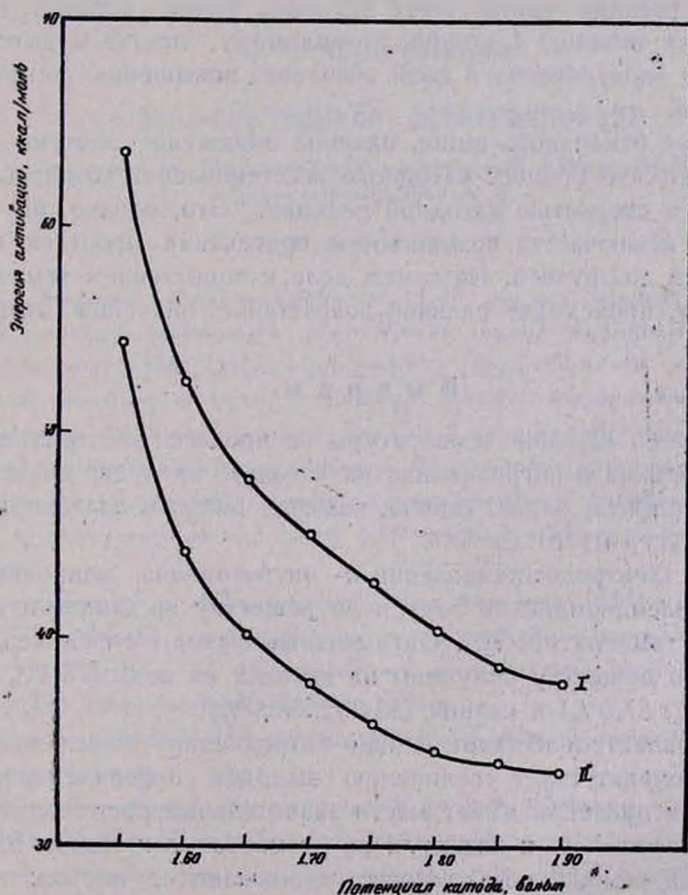


Рис. 5.

энергии активации. Отсюда следует, что решающей стадией в этих процессах является проникновение молекул *о*-нитроанилина к катоду и их взаимодействие с катодом. На основании этого мы вправе заключить, что восстановление *о*-нитроанилина в интервале температур от 10 до 70° протекает как первичный процесс электролиза.

Любопытно отметить, что при более низких температурах (в интервале температур 10—40°), для одних и тех же потенциалов катода энергия активации заметно больше, чем при более высоких температурах (в интервале 40—70°). Это явление, вероятно, можно объяснить тем, что при высоких температурах молекулы *о*-нитроанилина уже сами по себе получают некоторое дополнительное количество тепловой энергии, независимо от той, которую сообщает молекулам *о*-нитроанилина электрическое поле в прикатодном слое. Наше предположение подтверждается также тем, что в случае низких потенциалов катода (—1,55 вольт), когда электрическое поле проявляет себя слабее, разница между энергиями активации для процессов I и II значительно больше (9,3 ккал), чем в случае высоких потенциалов катода (—1,90 вольт), когда эта разница равна всего 4,2 ккал. Таким образом, на основании данных таблицы 4 можно, по-видимому, прийти к выводу, что с усилением электрического поля значение повышения температуры уменьшается.

Как уже отмечалось выше, плавное понижение энергии активации означает, что процесс катодного восстановления *о*-нитроанилина лимитируется скоростью катодной реакции. Это, однако, не значит, что вообще исключается возможность протекания процесса, который лимитируется диффузией. На самом деле, с повышением температуры, по-видимому, происходит плавное возрастание значения этого процесса.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние температуры на процесс электрохимического восстановления *о*-нитроанилина на катодах из меди, цинка, ртути, алюминия, графита, олова, свинца, железа, никеля и платины в интервале температур от 10 до 70°C.

2. При электровосстановлении *о*-нитроанилина наибольшие выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу на данном катоде получены при температуре 70°. Оптимальные выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу получены на катодах из меди (75,4%; 88,1%), ртути (80,8%; 87,0%) и свинца (83,9%; 90,6%).

3. При электровосстановлении *о*-нитроанилина повышение температуры благоприятствует увеличению выходов *о*-фенилендиамина по току, так как при этом имеет место значительный рост скорости диффузии деполяризатора к катоду. При температурах выше 70° выходы *о*-фенилендиамина, по-видимому, уменьшаются, так как при этом увеличиваются потери конечного продукта за счет его окисления кислородом воздуха.

4. Исследована электрохимическая кинетика восстановления о-нитроанилина методом поляризационных кривых в широком интервале температур ($10-70^\circ$).

5. На основе анализа зависимости логарифма силы тока от обратной температуры можно сделать вывод, что восстановление о-нитроанилина на катоде лимитируется непосредственным взаимодействием молекулы о-нитроанилина с Pb-катодом.

6. При более низких температурах для одних и тех же потенциалов катода энергии активации заметно больше, чем при более высоких температурах. Это вероятно можно объяснить тем, что при высоких температурах молекулы о-нитроанилина уже сами по себе получают некоторое дополнительное количество тепловой энергии, независимо от той энергии, которую сообщает молекулам о-нитроанилина электрическое поле в прикатодном слое.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 II 1958

Լ. Ե. Տեր-Մինասյան

Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱՍԻՆԹԵԶԸ

Հաղորդում III: Ջերմաստիճանի ազդեցությունը օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում [1,2] ցույց է տրված, որ կաթոդի նյութը և հոսանքի կաթոդային խտությունն զգալի ազդեցություն են գործում օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա, ըստ որում հատկապես զգալի է կաթոդի նյութի ազդեցությունը Սակայն ջերմաստիճանը նույնպես կարևոր գործոն է օրգանական միացությունների էլեկտրավերականգնման ուսումնասիրության մեջ: Ջերմաստիճանի բարձրացումն իջեցնում է ջրածնի գերլարվածությունը, բայց մեծացնում է երկրորդային պրոցեսների և դեպոլարիզատորի դեպի կաթոդ տեղի ունեցող դիֆուզիայի արագությունը:

Այս աշխատանքը մենք կատարել ենք նպատակ ունենալով ուսումնասիրել ջերմաստիճանի ազդեցությունը տասը տարբեր մետաղներից (Cu, Zn, Hg, Al, Sn, Pb, Fe, Ni, Pt, գրաֆիտ) պատրաստած կաթոդների վրա օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված են մեր կատարած հետազոտությունների արդյունքները:

Այս աշխատանքում պոլարիզացիոն կորերի մեթոդով ուսումնասիրված է օ-նիտրոանիլինի վերականգնման կաթոդային պրոցեսի վրա ջերմաստիճանի ազդեցությունը, որը մեզ հնարավորություն տվեց ուսումնասիրել այդ պրոցեսի կինետիկան նատրիումի հիդրօքսիդի չլուծվող աղի լուծույթում կապարից պատրաստված կաթոդի վրա:

կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ հզրակացությունները:

1. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման ժամանակ օ-ֆենիլենդիամինի ամենամեծ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են 70°-ի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլենդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից ($75,4^{\circ}/_{\circ}$, $88,1^{\circ}/_{\circ}$), սընդիկից ($80,8^{\circ}/_{\circ}$, $87,0^{\circ}/_{\circ}$) և կապարից ($83,9^{\circ}/_{\circ}$, $90,6^{\circ}/_{\circ}$) պատրաստված կաթոդների վրա:

2. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման ժամանակ ջերմաստիճանի բարձրացումը նպաստում է օ-ֆենիլենդիամինի ըստ հոսանքի ելքերի մեծացմանը, որովհետև այդ դեպքում տեղի ունի դեպոլյարիզատորի դեպի կաթոդ կատարվող դիֆուզիայի արագության զգալի աճ: 70°-ից բարձր ջերմաստիճանների դեպքում օ-ֆենիլենդիամինի ելքերն, ըստ երևույթին, փոքրանում են, որովհետև այդ դեպքում մեծանում են վերջնական պրոդուկտի կորուստները օդի թթվածնով նրա օքսիդանալու հետևանքով:

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Тер-Минасян, а) Изв. АН АрмССР, СХН, 10, 173 (1957; б) Изв. АН АрмССР, СХН 11, 75 (1958).
2. С. В. Горбачев, ЖФХ 24, 888 (1950).
3. С. В. Горбачев, Н. П. Жук, ЖФХ 25, 841 (1951).
4. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, ЖФХ 25, 1384 (1951); 26, 296, 399 (1952).
5. С. В. Горбачев, Н. Е. Хомутов, ЖФХ 24, 1101 (1950); Н. Е. Хомутов, ЖФХ 25, 607 (1951).
6. С. В. Горбачев, Я. И. Вабель, ЖФХ 29, 15, 23 (1955).