

Л. Е. Тер-Минасян

Электросинтез *o*-фенилендиамина

Сообщение IV. Влияние состава католита на электровосстановление *o*-нитроанилина

Ранее нами [1—3] было показано, что при электрохимическом восстановлении *o*-нитроанилина такие факторы, как материал катода, катодная плотность тока и температура, оказывают значительное влияние на катодный процесс, а следовательно, и на выходы *o*-фенилендиамин по току и по веществу. Однако состав католита также является немаловажным фактором в реакциях электровосстановления органических соединений. При этом влияние католита на катодный процесс восстановления, по-видимому, является результатом суммарного действия концентраций деполяризатора (*o*-нитроанилина), электролита (NaOH) и растворителя (C₂H₅OH).

В настоящей статье приводятся результаты, полученные нами при изучении роли концентрации отдельных компонентов католита в катодном процессе восстановления *o*-нитроанилина.

Влияние концентрации деполяризатора

Для изучения влияния концентрации деполяризатора (*o*-нитроанилина) в католите на процесс электровосстановления нами, на основании результатов предварительных опытов, были выбраны следующие условия опыта: катод — Cu, Zn, Hg, Al, графит, Sn, Pb, Fe, Ni или Pt; католит — C₂H₅OH 400 мл + 4% раствор NaOH — 400 мл, анод — медная спираль; анолит — 2% раствор NaOH; катодная плотность тока — 10 а/дм²; температура 40°C; концентрация деполяризатора в католите: 1,25 · 10⁻²; 2,5 · 10⁻²; 5 · 10⁻²; 1 · 10⁻¹; 2 · 10⁻¹; 4 · 10⁻¹ и 8 · 10⁻¹ моль/л.

Методика экспериментов описана нами ранее [1,2]. Результаты опытов приводятся в таблице 1.

Для проверки надежности полученных результатов выходы *o*-фенилендиамин по току и по веществу после электролиза определялись методом извлечения из католита кристаллического *o*-фенилендиамин и его взвешивания и методом диазотирования. Диазотирование и связанные с ним вычисления выходов *o*-фенилендиамин производились по способу, описанному ранее [1].

Сопоставление полученных данных показывает, что в этом случае также, как и в предыдущих случаях [1—3], выходы *o*-фенилендиамин, определенные методом диазотирования, выше выходов, оп-

Таблица 1

Влияние концентрации *o*-нитроанилина на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (выходы определены методом диазотирования)

Материал катода	Концентрация <i>o</i> -нитроанилина в моль/л													
	$8 \cdot 10^{-1}$		$4 \cdot 10^{-1}$		$2 \cdot 10^{-1}$		$1 \cdot 10^{-1}$		$5 \cdot 10^{-2}$		$2,5 \cdot 10^{-2}$		$1,25 \cdot 10^{-2}$	
	по току	по в-вещ.	по току	по в-вещ.	по току	по в-вещ.	по току	по в-вещ.	по току	по в-вещ.	по току	по в-вещ.	по току	по в-вещ.
Cu	60,4	67,5	78,5	90,7	79,5	91,2	80,3	92,6	82,3	94,4	76,8	93,5	67,9	86,6
Zn	54,8	62,8	70,5	76,3	71,1	77,3	72,5	78,8	74,6	80,0	71,1	77,2	65,7	71,7
Hg	66,4	72,9	83,6	90,7	84,2	91,1	86,0	92,6	87,2	94,4	81,5	88,2	78,9	85,4
Al	46,3	52,1	50,2	61,4	50,7	62,0	52,2	62,9	52,3	63,4	51,9	63,2	49,5	63,1
Графит	56,8	62,5	68,3	74,6	69,6	75,1	70,7	75,8	72,1	78,2	68,2	84,7	64,7	71,3
Sn	59,1	65,5	72,0	78,2	74,7	80,2	74,9	81,8	76,9	82,9	74,1	80,6	68,8	73,9
Pb	68,1	73,2	86,7	94,0	87,5	94,8	88,6	95,7	90,9	97,4	84,3	90,6	80,4	86,3
Fe	52,7	62,1	62,5	71,4	63,4	70,1	64,8	71,2	65,3	72,6	62,9	68,5	58,0	64,7
Ni	51,2	58,8	66,3	72,9	66,9	73,4	68,6	74,4	70,4	76,9	66,1	73,1	62,5	68,7
Pt	48,3	62,8	59,6	71,7	65,1	73,1	65,8	74,2	67,4	77,6	64,6	76,0	60,6	72,3

ределенных по количеству извлеченного из католита кристаллического *o*-фенилендиамина. Однако необходимо отметить, что при концентрациях *o*-нитроанилина, равных 5×10^{-2} , $2,5 \times 10^{-2}$ и $1,25 \times 10^{-2}$ моль/л разница между выходами, определенными двумя различными методами, значительна и составляет не 3,7—4,5% как прежде, а соответственно приблизительно 5,5; 6,5 и 8,5%. Это можно, по-видимому, объяснить тем, что реально выделить кристаллы незначительного количества *o*-фенилендиамина (0,5—2,0 г) из большого количества католита (800 мл) очень трудно, тогда как диазотирование тех же незначительных количеств *o*-фенилендиамина, естественно, не представляет никаких дополнительных трудностей. Абсолютные потери продукта, происходящие в результате частичного растворения в католите, практически постоянны, поэтому выходы падают с уменьшением концентраций *o*-нитроанилина.

Из данных таблицы 1 видно, что при электровосстановлении *o*-нитроанилина на примененных катодах в интервале концентраций деполяризатора от $1,25 \cdot 10^{-2}$ до $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л повышение концентрации деполяризатора — *o*-нитроанилина до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу. Дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к некоторому падению выходов продукта восстановления.

Увеличение выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу при повышении концентрации деполяризатора — *o*-нитроанилина до некоторого предела можно объяснить улучшением условий подачи восстанавливаемого вещества к катоду. Безусловно, некоторую роль играет также то обстоятельство, что при малых концентрациях *o*-нитроанилина даже малые абсолютные потери *o*-фенилендиамина при его извлечении из католита составляют большую относительную величину и, таким образом, сильно влияют на полученные результаты, тогда

как при больших концентрациях *o*-нитроанилина малые абсолютные потери продукта восстановления практически или вовсе не влияют на полученные результаты, или влияют лишь незначительно.

Оптимальной концентрацией деполяризатора является концентрация, равная $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, однако для практических целей, безусловно, целесообразной является концентрация деполяризатора, равная $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л, так как при этом облегчаются условия выделения кристаллов *o*-фенилендиамина.

От оптимальной концентрации деполяризатора как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения концентрации деполяризатора выходы *o*-фенилендиамина падают. По-видимому, при малых концентрациях деполяризатора выходы продукта падают из-за трудности извлечения его малых количеств из катодита; при этом даже незначительные абсолютные потери ощутимо снижают выходы *o*-фенилендиамина, рассчитанные в процентах.

Уменьшение выходов при увеличении концентрации деполяризатора, вероятно, можно объяснить влиянием фактора продолжительности электролиза. Известно, что увеличение продолжительности электролиза отрицательно влияет на выходы продукта восстановления, так как оно благоприятствует протеканию побочных реакций.

Влияние концентрации электролита

Целью этой части исследования являлось установление величины оптимальной концентрации электролита (NaOH) экспериментальным путем.

Для изучения влияния концентрации растворителя (едкого натра) в катодите на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на основании результатов предварительных опытов были выбраны следующие условия опыта: катод Cu, Zn, Hg, Al, графит, Sn, Pb, Fe, Ni, Pt; катодит— C_6H_5ON —400 мл + $x\%$ раствор NaOH—400 мл; концентрация *o*-нитроанилина в катодите: 0,4 моль/л—44,20 г; анод—медная спираль; анолит $\frac{x}{2}\%$ NaOH; катодная плотность тока 10 а/дм²; температура 40°C; концентрация электролита в катодите 0,5; 1; 2; 4; 8 и 16%.

Результаты опытов приводятся в таблице 2. Из данных ее видно, что при электровосстановлении *o*-нитроанилина на примененных катодах в интервале концентраций электролита от 0,5 до 16,0% повышение концентрации электролита—NaOH до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу. Дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к незначительному падению выходов продукта восстановления.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при 2%-ной концентрации едкого натра.

Выходы *o*-фенилендиамина падают как в сторону уменьшения концентрации электролита, так и в сторону ее увеличения, очевидно,

Таблица 2

Влияние концентрации едкого натра на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (выходы определены методом диазотирования)

Материал катода	Концентрация едкого натра. %/о											
	0.5		1.0		2.0		4.0		8.0		16.0	
	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу	по току	по ве- ществу
Cu	73,2	86,1	75,6	87,4	78,5	90,7	76,2	90,1	74,2	86,3	73,0	83,0
Zn	66,4	71,4	69,1	74,2	70,5	76,3	69,2	74,2	66,9	71,7	64,3	68,6
Hg	77,3	86,7	80,5	87,5	83,6	90,7	82,4	87,0	79,9	85,8	77,6	80,3
Al	46,1	59,7	48,6	60,9	50,2	61,4	49,0	60,2	47,4	58,1	44,7	55,6
Графит	64,3	67,4	66,7	71,4	68,3	74,6	67,2	75,7	64,9	72,3	62,4	70,1
Sn	68,3	73,6	70,8	75,9	72,0	78,2	71,1	76,1	64,1	74,0	67,5	72,3
Pb	83,7	89,1	85,8	91,2	86,7	94,0	85,1	92,1	83,3	89,2	82,2	85,6
Fe	60,0	64,9	61,3	68,4	62,5	71,4	62,4	69,5	59,3	65,9	57,3	64,8
Ni	62,6	66,2	64,9	70,7	66,3	72,9	65,2	71,7	62,8	69,3	61,1	67,8
Pt	55,9	69,6	57,5	71,4	59,6	71,7	58,2	70,4	57,1	68,5	55,6	66,1

из-за снижения электропроводности католита, так как при этом падает катодная плотность тока и увеличивается продолжительность электролиза, что, в свою очередь, ведет к течению нежелательных побочных реакций.

Влияние концентрации растворителя

Целью этой части исследования являлось установление оптимальной величины концентрации растворителя экспериментальным путем.

Для изучения влияния концентрации растворителя (этилового спирта) в католите на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина на основании результатов предварительных опытов нами были выбраны следующие условия опыта: катод: Cu, Zn, Hg, Al, графит, Sn, Pb, Fe, Ni или Pt; католит—этиловый спирт „а“ мл + х% раствор едкого натра (800—2а) мл; концентрация *o*-нитроанилина в католите $4 \cdot 10^{-1}$ моль/л = 44,20 г; общий объем католита 800 мл; анод—медная спираль; анолит 2% раствор NaOH; катодная плотность тока 10 а/дм²; температура 40°. Содержание этилового спирта в католите изменялось и соответственно было равно 10, 30, 50, 70 и 90%.

Результаты опытов приводятся в таблице 3. Из данных видно, что при электровосстановлении *o*-нитроанилина на примененных катодах в интервале концентраций растворителя от 10 до 90% повышение концентрации растворителя до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току и по веществу. После достижения этого предела дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к заметному понижению выходов продукта восстановления.

Оптимальной концентрацией растворителя является 50%. Понижение выхода *o*-фенилендиамина в разбавленных спиртовых раство-

Таблица 3

Влияние концентрации этилового спирта на выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу (выходы определены методом диазотирования)

Материал катода	Концентрация этилового спирта, %									
	10.0		30.0		50.0		70.0		90.0	
	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.	по току	по в-щест.
Cu	67.4	80.1	72.2	83.7	78.5	90.7	77.1	88.2	74.3	84.1
Zn	61.5	67.6	65.8	70.6	70.5	76.3	69.4	75.1	65.7	70.7
Hg	73.8	79.8	76.6	83.4	83.6	90.7	79.7	86.6	76.1	81.6
Al	42.9	54.6	45.7	57.1	50.2	61.4	49.3	59.0	44.7	56.4
Графит	60.8	65.9	63.9	68.5	68.3	74.6	65.9	71.3	61.4	67.5
Sn	63.6	70.7	66.4	73.2	72.0	78.2	70.6	75.4	65.8	70.9
Pb	78.7	84.4	81.0	88.3	86.7	94.0	85.1	91.4	80.8	83.3
Fe	54.3	62.5	56.1	65.8	62.5	71.4	60.0	68.5	57.9	64.2
Ni	57.2	64.2	66.7	66.0	66.3	72.9	64.5	69.9	60.2	64.4
Pt	50.8	61.3	54.3	64.9	59.6	71.7	57.3	69.8	53.4	62.8

рах. естественно, вытекает из происходящего уменьшения растворимости *o*-нитроанилина в католите. При высоких концентрациях растворителя выход *o*-фенилендиамина падает, по-видимому, из-за ухудшения электропроводности раствора.

Результаты, полученные нами при изучении влияния состава католита на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина, позволяют сделать следующие выводы:

1. При электровосстановлении *o*-нитроанилина повышение концентрации деполяризатора—*o*-нитроанилина до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току, так как при этом улучшаются условия подачи восстанавливаемого вещества к электроду. Дальнейшее повышение концентрации деполяризатора ведет к незначительному падению выхода продукта восстановления. Это, по-видимому, можно объяснить влиянием фактора продолжительности электролиза. Уменьшение выходов при малых концентрациях деполяризатора можно объяснить ухудшением условий выделения основного продукта из католита после электролиза.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при концентрации *o*-нитроанилина в католите, равной 5×10^{-2} моль/л. В этом ряду опытов наблюдается приблизительно постоянная разность (3,5—4,4%) между величинами выходов *o*-фенилендиамина по току, полученными двумя различными методами: выделением кристаллического *o*-фенилендиамина и диазотированием. Аналогичная разница получается также при изучении влияния концентраций электролита и растворителя.

2. Повышение концентрации электролита—едкого натра—до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилен-

диамина по току. Дальнейшее повышение концентрации электролита ведет к некоторому падению выхода продукта восстановления.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при концентрации едкого натра в катодите, равной 20%. Выходы *o*-фенилендиамина падают в сторону уменьшения концентрации электролита, очевидно, из-за снижения электропроводности катодита, так как при этом падает катодная плотность тока и увеличивается продолжительность электролиза, что в свою очередь ведет к нежелательным побочным реакциям.

3. Повышение концентрации растворителя--этилового спирта до некоторого предела благоприятствует увеличению выходов *o*-фенилендиамина по току. Дальнейшее повышение концентрации растворителя ведет к некоторому падению выхода продукта восстановления.

Оптимальные выходы *o*-фенилендиамина получаются при 50%-ной концентрации этилового спирта. Выходы *o*-фенилендиамина падают в сторону уменьшения концентрации растворителя из-за плохой растворимости *o*-нитроанилина в катодите, а при высоких концентрациях растворителя—из-за ухудшения электропроводности катодита.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VIII 1960

Լ. Ե. Տեր-Միննասյան

Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԱԿԱՆ ԲԱՐՈՒՄԸ

Հաղորդում IV: Կաթոլիտի բաղադրության և ազդեցությունը *o*-Եիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր նախորդ աշխատանքներում ցույց է տրված, որ կաթոդի նյութը, հոսանքի կաթոդալին խտությունը և շերտասափճանը զգալի ազդեցություն են գործում *o*-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա, ըստ որում հատկապես զգալի է կաթոդի նյութի ազդեցությունը: Սակայն կաթոլիտի բաղադրությունը նույնպես կարևոր գործոն է օրգանական միացությունների էլեկտրավերականգնման ռեակցիաներում: Այդ պատճառով էլ այս աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել կաթոլիտի բաղադրության ազդեցությունը *o*-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման վրա:

Այդ ուղղությամբ կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ եզրակացությունները:

1. Դեպոլյարիզատորի, էլեկտրոլիտի (NaOH) և լուծիչի (C₂H₅OH) կոնցենտրացիայի բարձրացումը մինչև որոշ սահման նպաստում է *o*-ֆենիլինդիամինի ելքերի մեծացմանը, որից հետո նրանց կոնցենտրացիայի հետագա մեծացումը որոշ չափով իջեցնում է վերականգնման պրոդուկտի ելքերը: Դեպոլյարիզատորի վերաբերմամբ այդ հավանաբար կարելի է բացատրել էլեկտրոլիզի տեղումնային գործոնի ազդեցությամբ:

2. օ-Ֆենիլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են օ-նիտրոանիլինի $5 \cdot 10^{-2}$ մոլ/լ կոնցենտրացիայի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից ($82,3^0/0$, $94,4^0/0$), սնդիկից ($87,2^0/0$, $94,4^0/0$) և կապարից ($90,9^0/0$, $97,4^0/0$) պատրաստված կաթոդների վրա:

օ-Ֆենիլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են նատրիումի հիդրօքսիդի $2^0/0$ լուծույթի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից ($78,5^0/0$, $90,7^0/0$), սնդիկից ($83,6^0/0$, $90,7^0/0$) և կապարից ($86,7^0/0$, $94,0^0/0$) պատրաստված կաթոդների վրա:

3. օ-Ֆենիլինդիամինի ամենամեծ ելքերը տվյալ կաթոդի վրա ստացվում են էթիլային սպիրտի $50^0/0$ լուծույթի դեպքում, ըստ որում օ-ֆենիլինդիամինի օպտիմալ ելքերն ըստ հոսանքի և ըստ նյութի ստացվել են պղնձից ($78,5^0/0$, $90,7^0/0$), սնդիկից ($83,6^0/0$, $90,7^0/0$) և կապարից ($86,7^0/0$, $94,0^0/0$) պատրաստված կաթոդների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Е. Тер-Минасян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 173 (1957).
2. Он же, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 75 (1958).
3. Он же, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 221 (1958).