

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124+542.944.02+66.062.522.91

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФТОРИРОВАНИЯ
 ЭТИЛЕНХЛОРИДИНА

Н. М. АРАКЕЛЯН и Э. А. АЙКАЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 V 1972

Ранее было установлено, что при электрохимическом фторировании этиленхлоридина на никелевых электродах в безводном фтористом водороде в качестве основных продуктов при определенных условиях электролиза получают фторангидриды дифторхлоруксусной и трифторуксусной кислот [7].

В настоящей работе изучался механизм этого процесса методом снятия поляризационных кривых электрофторирования этиленхлоридина на вращающемся никелевом дисковом электроде. Электрохимическая ячейка, изготовленная из фторопласта-4, вращающийся дисковый электрод и методика снятия поляризационных кривых полуавтоматическим, потенциостатическим способом подробно описаны нами ранее [2]. В настоящей работе, однако, применялся усовершенствованный вариант этой установки, заключающийся в компактности измерительной ячейки, т. е. ранее описанные все три сосуда (А, Б, В) сконструированы в одной болванке (А) из фторопласта-4, схема которой показана на рис. 1.

Вспомогательным электродом поляризации служила никелевая пластинка, помещенная на дне ячейки, электродом сравнения—ртутный электрод с относительно большой поверхностью в 0,1 М растворе KHF_2 в безводном фтористом водороде.

На рис. 2 (кр. 1) приведена кривая поляризации вращающегося никелевого дискового электрода в жидком фтористом водороде, содержащем 0,1 М KHF_2 . Как было показано [2], участок *ab* кривой, вследствие электрохимического разложения воды, содержащейся в жидком фтористом водороде, соответствует выделению кислорода. Участок *bc*, характеризующийся резким повышением силы тока с ростом потенциала, соответствует образованию фторидов никеля и выделению фтора. Поляризационные кривые 2,3 характеризуют процесс электрофторирования этиленхлоридина на вращающемся и неподвижном электродах.

Сравнивая кр. 1, 2, 3 на рис. 2, легко можно убедиться, что электрохимическое превращение этиленхлоридина на никелевом аноде в без-

водном фтористом водороде начинается при значительно более отрицательных потенциалах (участок *ad*), чем процесс образования фторидов никеля и выделения фтора. Это свидетельствует о том, что процессу фторирования этиленхлоргидрина на никелевом аноде предшествует анод-

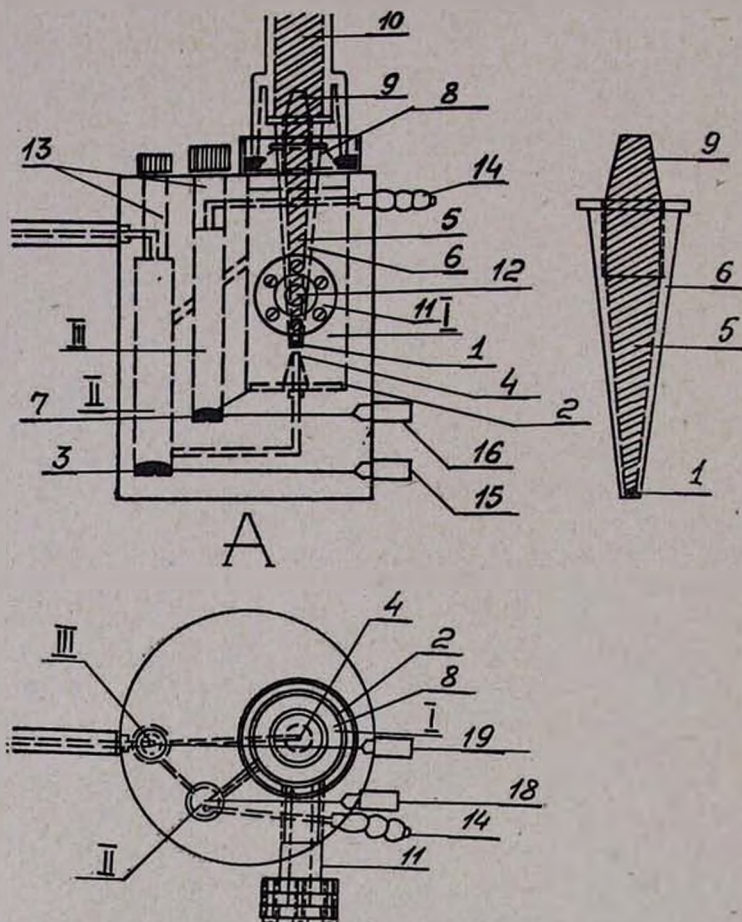


Рис. 1. А — электролитическая ячейка; 1 — вращающийся дисковый электрод; 2 — вспомогательный электрод в виде круглой никелевой пластинки; 3 — ртутный электрод сравнения; 4 — капилляр Лuggина; 5 — латунный стержень; 6 — кожух из фторопласта; 7 — ртутный контакт вспомогательного электрода; 8 — ртутный затвор; 9 — коническая часть для укрепления с вращающимся устройством; 10 — вращающееся устройство; 11 — просмотровое окно для определения уровня электролита в ячейке; 12 — прозрачный фторопласт; 13 — кран; 14 — трубка для выхода газов; 15 — электрический контакт для электрода сравнения; 16 — электрический контакт для катода.

ное окисление молекулы и, следовательно, при более положительных потенциалах фторированию подвергается не молекула этиленхлоргидрина, а продукт его окисления (участок *dc*). Очевидно, в условиях безвод-

ного фтористого водорода наиболее вероятным продуктом анодного окисления этиленхлоргидрина является монохлоруксусный альдегид.

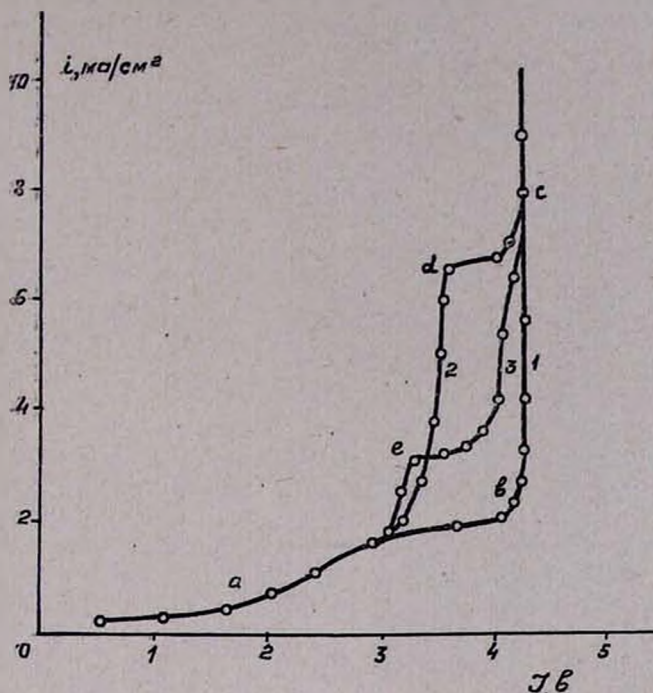
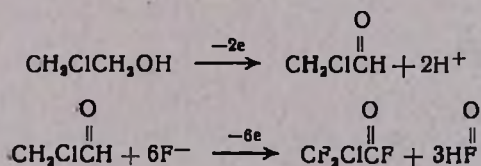


Рис. 2. Кривые поляризации вращающегося никелевого дискового электрода в 0,1 М растворе KHF_2 , в 0,8 М растворе этиленхлоргидрина, при скорости вращения электрода 1000 об/мин (2) и при неподвижном электроде (3) в жидком фтористом водороде.

Кр. 3 на рис. 2 свидетельствует о том, что в условиях эксперимента процесс окисления этиленхлоргидрина на неподвижном электроде или при слабом размешивании электролита протекает в диффузионной области кинетики (участок *ae*). Появление же предельного тока при высоких оборотах электрода, т. е. в условиях отсутствия диффузионных ограничений, очевидно, вызвано постепенной пассивацией электрода по отношению к реакции анодного окисления по мере покрытия его поверхности фторидами никеля.

Таким образом, можно предположить, что процесс электрохимического фторирования этиленхлоргидрина на никелевых анодах в жидком фтористом водороде протекает в две стадии:



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, авт. свид. СССР 329165.
2. Э. А. Айказян, Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 131 (1964).