

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ *m*-НИТРОСУЛЬФОКИСЛОТЫ БЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© 2020 г. А. А. Конарев*

Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научный центр “НИОПИК”
ГСП-5, ул. Большая Садовая, 1, корп. 4, Москва, 123995 Россия

*e-mail: konarev.niopik@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 06.12.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Исследовано электрохимическое поведение *m*-нитросульфокислоты бензола методами полярографии, вольтамперометрии на стеклоуглероде, электролиза при контролируемом потенциале и электролиза в гальваностатическом режиме. Показано, что отличительной особенностью электровосстановления *m*-нитросульфокислоты бензола от ароматических нитросоединений как на ртутном капаящем электроде, так и стеклоуглероде является сильная зависимость параметров и формы поляризационных кривых от состава фонового раствора и рН в нейтральных и щелочных растворах, и наблюдаемые в них две волны связаны с восстановлением недиссоциированных молекул *m*-нитросульфокислоты бензола и ее анионов, а продуктом их восстановления является промежуточно образующаяся гидроксиламинсульфокислота бензола. Волна дальнейшего восстановления последней до *m*-аминоссульфокислоты бензола скрыта разрядом фона. Аммиачно-буферные растворы могут быть рекомендованы для препаративного электросинтеза *m*-аминоссульфокислоты бензола, так как в этих растворах в гальваностатическом режиме электролиза на никелевом катоде *m*-аминоссульфокислота бензола получена с выходом по веществу 92.8% и выходом по току 82.0%.

Ключевые слова: *m*-нитросульфокислота бензола, *m*-аминоссульфокислота бензола, полярография, вольтамперометрия на стеклоуглероде, микроэлектролиз, электролиз при контролируемом потенциале

DOI: 10.31857/S0424857020090078

ВВЕДЕНИЕ

m-Аминоссульфокислота бензола (*m*-АСКБ) используется в производстве азокрасителей [1]. Исходным продуктом для промышленного синтеза *m*-АСКБ является нитробензол, который сульфатируют олеумом, а полученная соответствующая *m*-нитросульфокислота бензола (*m*-НСКБ) подвергается нейтрализации молотым мелом в присутствии карбоната натрия, а затем восстанавливается в виде натриевой соли с концентрацией 140–180 г/л чугуновой стружкой в аммиачно-щелочном растворе при температуре кипения [2]. После восстановления реакцию массу нейтрализуют кальцинированной содой до рН 7.5–8.0, фильтруют и упаривают до концентрации *m*-АСКБ 225–250 г/л. Выделение целевого продукта из раствора осуществляют подкислением аминораствора концентрированной серной кислотой до рН 1.5–2.0. Общий выход *m*-АСКБ по стадиям восстановления и выделения продукта из раствора составляет 76.0%. Недостатком химического способа получения *m*-АСКБ является многостадийность и трудоемкость процесса, большое

количество твердых отходов в виде не утилизируемого железного шлама, невысокая чистота целевого продукта.

Для усовершенствования и упрощения стадии восстановления ароматических нитросульфокислот ведутся работы в двух направлениях: использование методов каталитического гидрирования и электрохимического восстановления. В патентной литературе [3] описан способ получения ароматических аминсульфокислот каталитическим гидрированием щелочных солей соответствующих ароматических нитросульфокислот в воде или водно-спиртовом растворе при температуре 50–100°C и повышенном давлении предпочтительно 50–200 атм. При гидрировании этим способом натриевой соли *m*-НСКБ выход *m*-АСКБ составляет 94%. Кроме того, в качестве катализатора для восстановления *m*-НСКБ (Na-соль) могут быть использованы сульфиды платины, палладия и рутения [4]. В работе [5] *m*-АСКБ получают каталитическим восстановлением *m*-НСКБ на скелетном никелевом катализаторе с выходом 85%.

Данные по электрохимическому восстановлению *m*-НСКБ немногочисленны и не дают полного представления об оптимальных условиях проведения процесса с целью достижения высоких выходов конечных продуктов. В работе [6] исследовано влияние температуры, плотности тока, концентраций нитросоединения и серной кислоты на процесс восстановления *m*-НСКБ на медном катоде. Высокие выходы по току и веществу *m*-АСКБ около 100% достигаются в сернокислых растворах с низкими концентрациями исходного нитросоединения (0.02–0.2 М) при плотности тока 0.25 А/дм² и температуре 80°C. С увеличением плотности тока, концентраций серной кислоты и исходного нитросоединения в католите эффективность процесса снижается. Поэтому такой процесс не может представлять интерес для разработки технологии получения *m*-АСКБ электрохимическим восстановлением *m*-НСКБ из-за низкой его производительности и больших энергозатрат, связанных с упаркой аминораствора на стадии выделения целевого продукта. В то же время в нашем предшествующем исследовании [7] сообщалось, что препаративный электросинтез изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафталинаминосulfокислот (Клеве-кислот) из соответствующих нитросульфокислот нафталина успешно осуществляется в аммиачно-буферной среде на катоде из никеля или из нержавеющей стали с выходом по веществу 88–93% и по току 58–60%. Поэтому представляло интерес более подробно исследовать электрохимическое поведение *m*-НСКБ в аммиачно-буферных растворах, результаты которого могут быть использованы для разработки условий электросинтеза *m*-АСКБ, приемлемого для промышленного применения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полярограммы снимали с помощью полярографа ПУ-1. Ртутный капаящий электрод (р. к. э.) с принудительным отрывом капли лопаточкой имел следующие характеристики, определенные в 0.1 N растворе КС1 при разомкнутой цепи и высоте столба ртути 50 см: $m = 1.0$ мг/с, $t = 0.65$ с. Потенциалы приведены относительно насыщенного каломельного электрода.

Фоновыми электролитами служили растворы Робинсона–Бриттона со значениями рН от 2.0 до 11.0 и постоянной ионной силой 0.5 М, растворы НС1, Н₂SO₄ и NaOH с концентрацией 0.1–1.0 N и аммиачно-буферные растворы с рН 5.0–9.0, а также растворы хлорида аммония с концентрацией 0.01–1.0 N.

Поляризационные кривые на стеклоуглероде марки СУ-2000 (СУ) регистрировали с помощью полярографа ПУ-1 в дифференциальном режиме. Применявшийся в работе стационарный электрод

представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диаметром 2 мм, вклеенный в стеклянный корпус [8].

Ячейка для регистрации поляризационных кривых представляла собой конический стеклянный сосуд объемом 20 см³ с термостатируемой рубашкой. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, относительно которого и приведены значения потенциалов. В качестве вспомогательного электрода использовали также насыщенный каломельный полуэлемент.

Для получения воспроизводимых результатов СУ шлифовали на мелкой шкурке, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином с оксидом алюминия. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Непосредственно перед записью каждой вольт-амперной кривой электрод промывали водой и протирали фильтровальной бумагой. Электролит, в который погружали электрод, деаэрировали инертным газом для удаления растворенного кислорода.

С целью идентификации продуктов восстановления *m*-НСКБ, а также оценки его эффективности проводили электролиз при контролируемых потенциалах с использованием электронного потенциостата П-5848. Электролиз на катодах из различных металлов осуществляли в стеклянной цилиндрической ячейке с термостатируемой рубашкой с разделенными катионообменной мембраной МК-40 анодным и катодным пространствами. Электрохимическая ячейка имела пришлифованную крышку со штуцерами для токоподводов, отбора проб, установки капилляра Луггина и подачи азота. Катод из исследуемого металла с поверхностью 0.15 дм² устанавливали на дне ячейки. Токоподвод осуществляли с помощью ножки, впаянной в стеклянную трубку. Для перемешивания католита использовали магнитную мешалку. Анодом служила платиновая пластинка, анолитом – 10%-ный раствор серной кислоты. Объем католита составлял 70 мл.

Потенциалы задавали в соответствии с данными, полученными из поляризационных измерений на твердых электродах.

В ходе электролиза полярографически и вольтамперметрически контролировали изменение концентрации исходного нитросоединения и продуктов реакции [8].

Восстановление *m*-НСКБ в гальваностатическом режиме проводили в такой же стеклянной электрохимической ячейке, что и электролиз при контролируемом потенциале.

Для полярографических и вольтамперметрических исследований *m*-НСКБ и *m*-АСКБ очища-

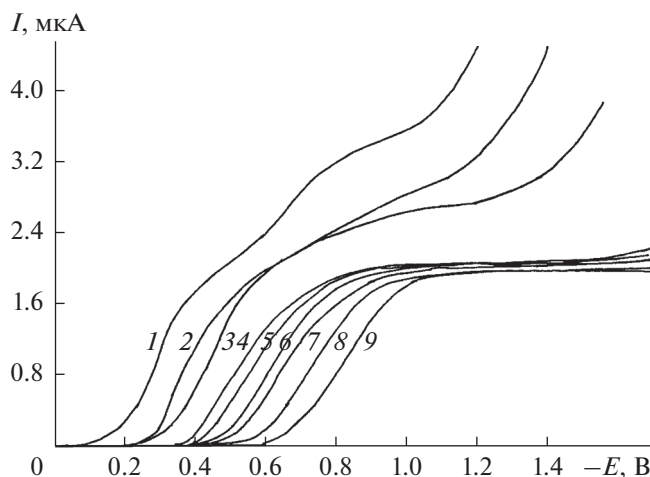


Рис. 1. Полярограммы *m*-НСКБ при различных рН: 1 – 0.1 N H₂SO₄; 2 – 1.96; 3 – 3.5; 4 – 4.6; 5 – 5.2; 6 – 6.4; 7 – 7.0; 8 – 8.1; 9 – 0.1 N NaOH. Фон – буферные растворы Бриттона–Робинсона, концентрация *m*-НСКБ – 1.6×10^{-4} М.

ли двойной перекристаллизацией из деионизованной воды.

Концентрацию промежуточно образующейся гидросиламиносульфокислоты бензола определяли вольтамперометрически на фоне 1 М раствора NaOH в дифференциальном режиме [8], а концентрацию *m*-АСКБ – методом диазотирования, считая на диазотирующиеся продукты с молекулярной массой 173.

Выделение целевой *m*-АСКБ из раствора, полученного после электролиза, проводили его подкислением серной кислотой до рН реакционной массы 1.5–2.0 при температуре 75–80°C, с последующим охлаждением до 50°C, а затем до температуры 20–22°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полярографическое восстановление *m*-НСКБ

На полярограммах натриевой соли *m*-НСКБ на фоне 0.1 N серной и соляной кислот, а также буферных растворов с рН 1.96–3.5, как показано

Таблица 1. Влияние рН на полярографическое восстановление *m*-НСКБ в аммиачно-буферных (0.1 N NH₄Cl + NH₄OH) растворах. Концентрация *m*-НСКБ – 1.6×10^{-4} М

рН	$-E_{1/2}$, В	I_d , мкА
5.0	0.81	1.64
6.3	0.82	1.62
7.3	0.82	1.62
9.0	0.83	1.58

на рис. 1, наблюдаются две волны, характерные для восстановления ароматических нитросоединений [9]. В кислых буферных растворах вторая волна выражена слабо и ее высота вдвое меньше высоты первой волны. При увеличении рН фона высота второй волны уменьшается, а при рН 4.6 волна полностью исчезает.

Высота первой волны восстановления *m*-НСКБ сохраняет примерно постоянное значение во всем исследованном диапазоне рН (рис. 1).

$E_{1/2}$ первой волны восстановления *m*-НСКБ при увеличении рН сдвигается в область более отрицательных значений. В интервале рН 1.0–8.0 $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$ составляет 55.8 мВ/ед. рН. В растворах с рН выше 8.0 $E_{1/2}$ первой волны сохраняется постоянным и составляет $-0.74 \dots -0.76$ В.

Для предельного тока первой волны восстановления *m*-НСКБ на фоне 0.1 N раствора H₂SO₄ наблюдается линейная зависимость от концентрации вещества, а зависимость I_d от корня квадратного из высоты ртутного столба также линейна и проходит через начало координат. Температурный коэффициент составляет 1.69%/град. Эти результаты указывают на диффузионную природу предельного тока.

Число электронов, принимающих участие в электродном процессе, оценивали сравнением высоты волны нитробензола, восстанавливающегося в сильноокислой среде в две стадии с суммарным потреблением шести электронов до аминсоединения, а в щелочной среде – четырех электронов до гидросиламиносоединения [9] с высотой волны *m*-НСКБ в идентичных условиях. При этом высота волн *m*-НСКБ как в сильноокислой, так и в щелочной средах равна высоте волны нитробензола. Поэтому можно полагать, что полярографическое восстановление *m*-НСКБ протекает в сильноокислой среде с суммарным потреблением шести электронов: сначала с участием четырех электронов образуется соответствующий гидросиламин (первая волна), а затем следует двухэлектронная стадия восстановления до *m*-АСКБ (вторая волна), а в щелочной среде с затратой четырех электронов до соответствующей *m*-гидросиламиносульфокислоты бензола.

В аммиачно-буферных растворах (0.1 N NH₄Cl + NH₄OH) с рН 5.0–9.0 на полярограммах *m*-НСКБ наблюдается одна волна. При этом предельный ток и $E_{1/2}$ в исследованном интервале рН практически не изменяются, а высота волны незначительно уменьшается (табл. 1).

Для предельного тока волны восстановления *m*-НСКБ в аммиачно-буферном растворе с рН 9.0 наблюдается линейная зависимость от концентрации вещества, проходящая через начало координат. В то же время зависимость I_d от корня квадратного из высоты ртутного столба отсекает

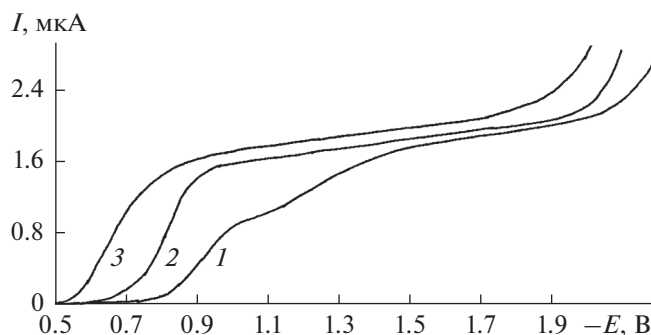


Рис. 2. Полярограммы восстановления *m*-НСКБ на фоне аммиачно-буферного раствора с pH 8.8–8.9 с различной концентрацией NH₄Cl, N: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1.0. Концентрация *m*-НСКБ – 1.6×10^{-4} М.

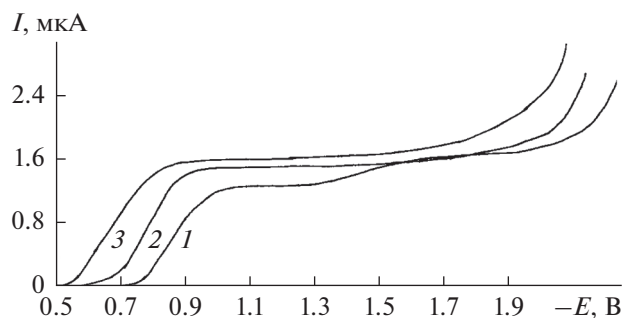


Рис. 3. Полярограммы восстановления *m*-НСКБ на фоне растворов NH₄Cl с pH 4.9–5.0 с различной концентрацией электролита, N: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1.0. Концентрация *m*-НСКБ – 1.6×10^{-4} М.

отрезок на оси абсцисс, а температурный коэффициент составляет 0.65–0.97%/град. Вероятно, эти данные указывают на влияние адсорбции исходного нитросоединения или продуктов восстановления на предельный ток волны электровосстановления *m*-НСКБ.

На р. к. э. исследовано влияние ионной силы раствора на восстановление *m*-НСКБ в аммиачно-буферном растворе с pH 8.8–8.9 (рис. 2) и в растворах NH₄Cl с pH 4.9–5.0 (рис. 3). При низкой концентрации NH₄Cl (0.01 N) как в слабкокислой, так и в слабощелочной средах на полярограмме *m*-НСКБ регистрируются две волны не характерные для ароматических нитросоединений [9], причем соотношение их высот зависит от концентрации фонового раствора и его pH. Как видно из рис. 2 и 3, с увеличением pH раствора до 8.8–8.9 высота первой волны уменьшается, а второй – увеличивается при концентрации NH₄Cl 0.01 N в фоновом растворе. По мере увеличения концентрации электролита наблюдается слияние волн, а суммарная волна существенно сдвигается в область менее электроотрицательных значений потенциала. Так, с увеличением концентрации NH₄Cl с 0.01 до 1.0 N раствора $E_{1/2}$ в слабкокислых растворах сдвигается на 190 мВ, а в слабощелочных – на 230 мВ в анодную сторону, а высота суммарной волны при этом незначительно увеличивается.

Вольтамперометрические измерения на СУ

На электроде из СУ на катодной ветви циклических дифференциальных поляризованных кривых в 0.1 N растворе серной кислоты, а также в буферных растворах Бриттона–Робинсона с pH 1.96–7.02 наблюдается один необратимый пик восстановления *m*-НСКБ (табл. 2). Потенциал первого пика восстановления *m*-НСКБ, как видно из табл. 2, сдвигается в область более отрица-

тельных значений, а в интервале pH 7.02–14.0 перестает зависеть от pH и составляет –0.91 и –0.92 В. В то же время потенциал второго катодного пика с увеличением pH фона от 8.1 до 14.0 сдвигается также в область более отрицательных значений от –1.2 до –1.46 В.

При увеличении pH раствора высота пика восстановления *m*-НСКБ уменьшается, а на фоне буферных растворов с pH 8.1–9.6, а также в 0.1 N растворе NaOH пик разделяется на два с различным соотношением их высот. Причем высота первого катодного пика продолжает уменьшаться

Таблица 2. Влияние pH на электровосстановление *m*-НСКБ на СУ в буферных растворах Бриттона–Робинсона. Концентрация *m*-НСКБ – 1.96×10^{-4} М

pH	Катодный пик		Анодный пик	
	$-E_p$, В	I_p , мм	E_p , В	I_p , мм
0.1 N H ₂ SO ₄	0.68	120	+0.14	41
1.96	0.73	120	+0.13	30
2.50	0.75	119	+0.12	25
3.50	0.81	118	+0.11	20
4.60	0.87	119	+0.09	18
5.20	0.88	112	+0.05	14
6.40	0.90	97	0.00	10
7.02	0.91	79	–0.02	8
8.10	0.91	53	–0.04	5
	1.20*	16*		
8.7	0.91	44	–	–
	1.24*	23*		
9.6	0.91	32		
	1.28*	35*		
0.1 N NaOH	0.92	28	–	–
	1.46*	34*		

* E_p и I_p для второго катодного пика.

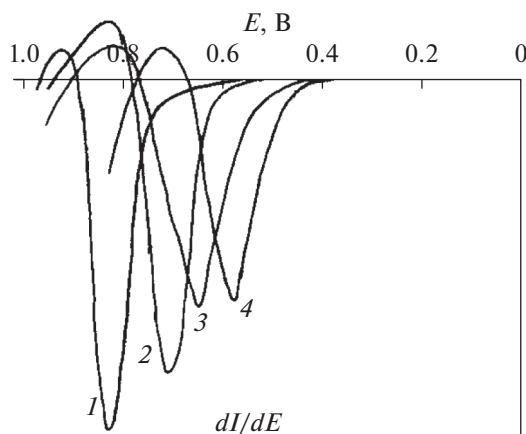


Рис. 4. Дифференциальные вольтамперограммы окисления *m*-АСКБ на СУ на фоне 0.1 N HCl (1), 0.1 N NH₄Cl (2), а также аммиачных буферных растворов с рН 7.3 (3) и рН 9.0 (4). Концентрация *m*-АСКБ – 1.96×10^{-4} М.

с увеличением рН фона, а высота второго катодного пика при этом возрастает.

При реверсе развертки от потенциала -1.5 В регистрируется анодный пик при потенциалах $-0.04 \dots +0.14$ В в зависимости от рН фонового раствора. Для установления природы анодного пика исследовали электроокисление *m*-АСКБ на СУ в различных фоновых растворах. Как видно из рис. 4, *m*-АСКБ подвергается анодному окислению при более положительных потенциалах, чем наблюдаемые пики окисления, приведенные в табл. 2. Так, пик окисления *m*-АСКБ на фоне 0.1 N HCl, 0.1 N NH₄Cl, а также аммиачно-буферных растворов с рН 7.3 и 9.0 наблюдается при $E_p = 0.81$ В и $E_p = 0.69$ В, а также при $E_p = 0.64$ В и $E_p = 0.57$ В, соответственно, и по мере увеличения рН фона сдвигается в сторону менее электроположительных потенциалов (рис. 4). Поэтому анодные пики, приведенные в табл. 2, вероятно, отвечают окислению промежуточно образующегося гидроксиламинопроизводного до соответствующего нитрозосоединения. Ароматические

Таблица 3. Влияние рН на восстановление *m*-НСКБ в аммиачно-буферных (0.1 N NH₄Cl + NH₄OH) растворах на СУ. Концентрация *m*-НСКБ – 1.96×10^{-4} М

рН	$-E_p$, В	I_p , мкА
5.0	0.82	0.92
6.3	0.83	0.88
7.3	0.82	0.87
9.0	0.83	0.40
	1.1*	0.44*

* E_p и I_p для второй волны.

гидроксиламиносоединения и, в частности, гидроксиламиносulfоокислоты, на аноде легко окисляются [7–10].

В аммиачно-буферных растворах с рН 5.0–9.0, как следует из данных табл. 3, в области катодных потенциалов наблюдается также необратимый пик (волна) восстановления *m*-НСКБ, высота и E_p которого в исследованном интервале рН изменяются незначительно.

Однако с увеличением рН фонового раствора до 9.0 пик (волна) восстановления *m*-НСКБ расщепляется на два пика (волны). Аналогичный эффект наблюдается в щелочных буферных растворах Бриттона–Робинсона с рН 8.1–9.6 (табл. 2), а также на р. к. э. в этом интервале рН (рис. 2).

Влияние ионной силы фонового раствора на процесс электровосстановления *m*-НСКБ на СУ показано на рис. 5, из которого видно, что на катодной ветви вольтамперограмм наблюдаются два пика (две волны в классическом режиме: рис. 5а).

Как видно из рис. 5, для первого катодного пика (кривая 3 рис. 5б) E_p составляет -0.83 В, а для второго -1.05 В. С увеличением ионной силы раствора катодные пики (волны) *m*-НСКБ сдвигаются в область менее электроотрицательных значений потенциала. Так, с увеличением концентрации NH₄Cl с 0.01 до 1.0 N высота E_p первого и второго пиков (волн) сдвигаются на 170 и 470 мВ, соответственно, в анодную сторону. При этом существенно увеличивается высота первого катодного пика, а высота второго пика (волны) уменьшается. Однако высота суммарной волны при этом незначительно увеличивается (рис. 5а). При изменении развертки в анодном направлении от потенциала -1.65 В на вольтамперограммах регистрируются два пика окисления (для кривой 3 рис. 5б пик A_1 с $E_p = -0.83$ В и пик A_2 с $E_p = -0.25$ В). По-видимому, анодный пик A_2 , как и в буферных растворах Бриттона–Робинсона (табл. 2), отвечает окислению гидроксиламиносulfоокислоты бензола, образующейся при электровосстановлении *m*-НСКБ, в соответствующее нитрозосоединение [7–10]. Так как анодные пики A_1 (кривые 2 и 3) и первые катодные пики (кривые 2 и 3) наблюдаются при одном и том же E_p , составляющем -0.83 В, а высота анодных пиков A_1 примерно в 4 раза меньше по сравнению с первыми катодными пиками, что указывает на одноэлектронный и обратимый характер процесса окисления, то можно предположить, что анодный пик A_1 представляет обратимый процесс окисления анион-радикала в исходное соединение. Катодная волна образования анион-радикала, вероятно, скрыта суммарной четырехэлектронной волной синтеза гидроксиламинопроизводного.

Изменение соотношения высоты катодных пиков (волн) от состава фонового раствора не

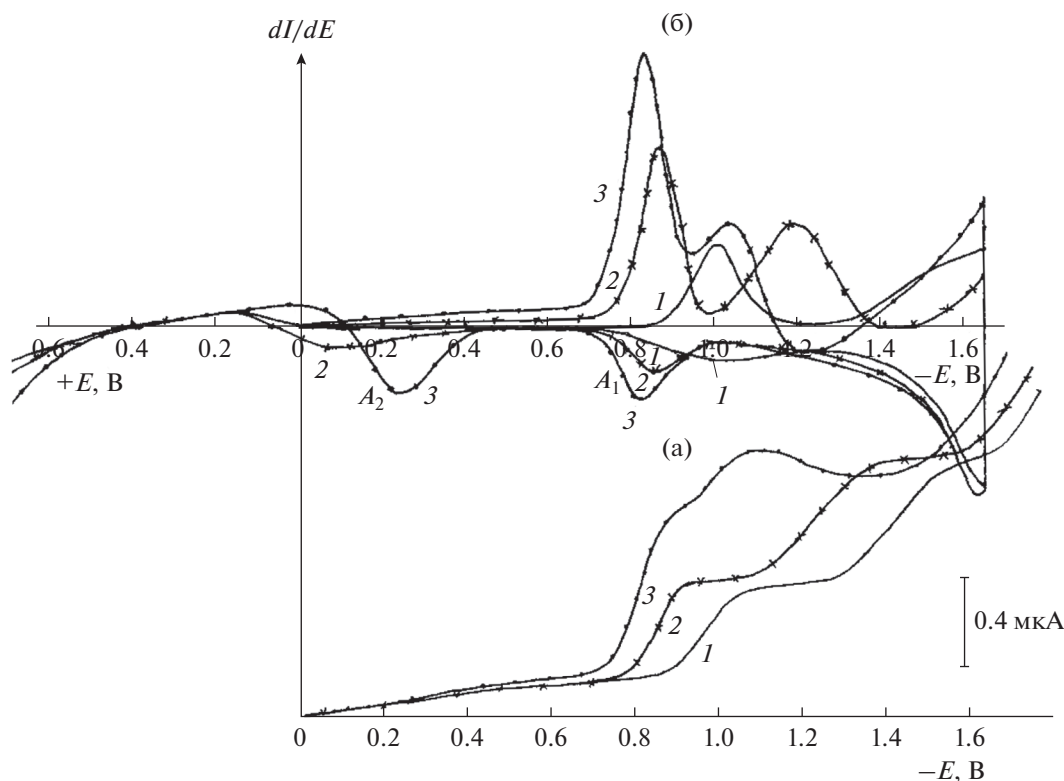


Рис. 5. Классические (а) и циклические дифференциальные (б) вольтамперограммы восстановления *m*-НСКБ на СУ на фоне аммиачного буфера с рН 8.9–9.0 с добавкой NH_4Cl , N: 1 – 0.01; 2 – 0.1; 3 – 1.0. Концентрация *m*-НСКБ – 2×10^{-4} М.

связано с селективностью электровосстановления нитрогруппы, а продуктом электровосстановления *m*-НСКБ является гидросиламиносульфо кислота бензола, которая легко окисляется, давая на вольтамперограмме анодный пик A_2 , что характерно для электровосстановления ароматических нитросоединений, в том числе ароматических нитросульфокислот [7–10]. К тому же, при регистрации циклических вольтамперограмм в этих фоновых растворах образование целевой *m*-АСКБ не наблюдается (рис. 5б), на что указывает отсутствие ее анодного пика, который должен регистрироваться при $E_p = 0.57$ В, как показано на рис. 4.

В то же время, как в сильноокислом ($0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$), так и в аммиачно-буферном растворе ($0.7 \text{ N NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.4 при микроэлектролизе на СУ при потенциалах электрода $-1.2 \dots -1.4$ и $-1.4 \dots -1.6$ В, соответственно, в течение 10–30 мин и последующей развертке потенциала в анодном направлении на вольтамперограмме регистрируются не только два анодных пика A_1 и A_2 при потенциалах электрода $-0.65 \dots -0.85$ и $-0.25 \dots +0.15$ В, соответственно, но и пик окисления целевой *m*-АСКБ при потенциалах электрода $0.6–0.75$ В, что подтвер-

ждается введением в раствор последней (пик A_3 рис. 6, пик A_3 рис. 7).

Из рис. 6 и 7 видно, что соотношение анодных предельных токов, а следовательно, образующихся продуктов, зависит от задаваемого потенциала электрода, а также от природы и концентрации фонового раствора. Так, при микроэлектролизе в течение 30–60 мин на СУ на фоне аммиачно-буферного раствора с рН 9.0 и низкой концентрацией NH_4Cl , составляющей 0.01 N, при потенциалах электрода -1.2 и -1.6 В, соответствующих предельным токам наблюдаемых волн на вольтамперограмме, не наблюдается образование *m*-АСКБ, а продуктом микроэлектролиза является *m*-гидросиламиносульфо кислота бензола (табл. 4).

Из приведенных выше результатов следует, что на СУ как в сильноокислых растворах на фоне $0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (табл. 2; рис. 6, кривые 2 и 3), так и в нейтральной и щелочной средах на фоне буферных растворов Робинсона–Бриттона (табл. 2), а также в аммиачно-буферных растворах (рис. 7, кривые 2 и 3) *m*-НСКБ восстанавливается в одну четырехэлектронную стадию с образованием соответствующего гидросиламинопроизводного, что установлено регистрацией циклических вольтамперограмм ее восстановления и микро-

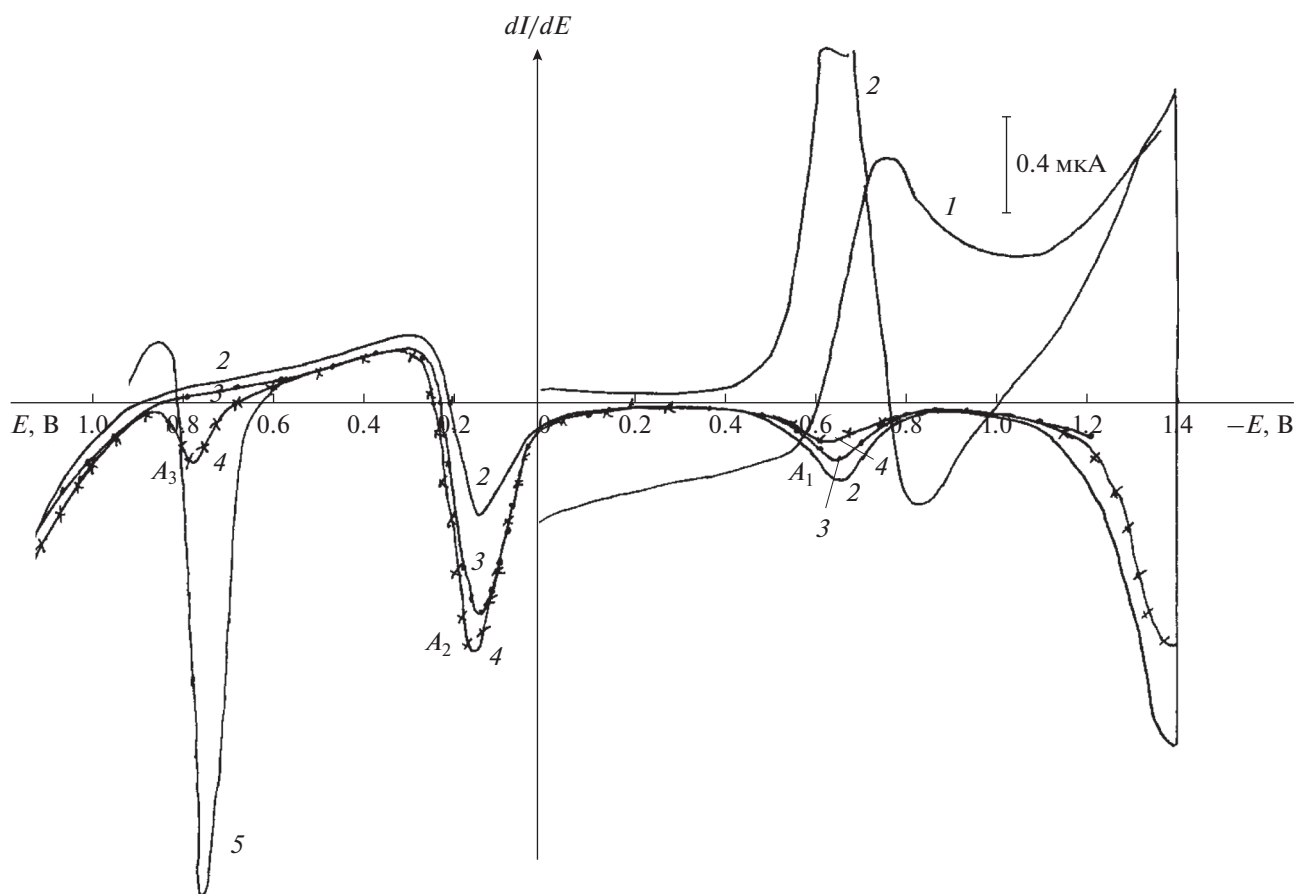


Рис. 6. Классическая вольтамперограмма восстановления *m*-НСКБ (1), циклическая дифференциальная вольтамперограмма восстановления *m*-НСКБ (2) на фоне 0.1 N H₂SO₄, а также дифференциальные вольтамперограммы окисления продуктов восстановления *m*-НСКБ, образующихся при различных потенциалах в течение 30 мин: $E = -1.2$ В (3); $E = -1.4$ В (4) и дифференциальная вольтамперограмма окисления *m*-АСКБ (5). Концентрация *m*-НСКБ – 1.96×10^{-4} М, концентрация *m*-АСКБ – 1.9×10^{-4} М, скорость развертки потенциала: 20 мВ/с.

электролизом при потенциалах электрода, соответствующих предельным токам регистрируемых волн (пиков) (рис. 6 и 7), а также данными анодного поведения целевой *m*-АСКБ (рис. 4). После-

дующая двухэлектронная стадия, приводящая к образованию *m*-АСКБ, скрыта разрядом фона, что установлено микроэлектролизом при потенциалах электрода -1.4 и -1.6 В (рис. 6, кривая 4;

Таблица 4. Электровосстановление *m*-НСКБ на фоне различных электролитов на СУ и потенциостатический микроэлектролиз при потенциалах предельных токов. Концентрация *m*-НСКБ – 2×10^{-4} М, продолжительность микроэлектролиза 30 мин, температура 20–22°C

Состав фонового раствора	E_p , В	I_p , мкА	Потенциал электрода, В	Продукты электролиза
0.1 N H ₂ SO ₄ , pH 0.15	-0.65	1.16	-1.2 -1.4	Гидроксиламин
1 N NH ₄ Cl, pH 4.4	-0.80	1.34	-0.9 -1.6	Гидроксиламин и амин
1 N KCl, pH 6.9	-0.84	0.82	-0.9 -1.6	Гидроксиламин
1 N NH ₄ Cl + NH ₄ OH, pH 7.5	-0.81	1.22	-0.85...-1.4 -1.6...-1.7	Гидроксиламин
0.01 N NH ₄ Cl + NH ₄ OH, pH 9.0	-1.0 -1.45	0.40 0.47	-1.2 -1.6	Гидроксиламин Гидроксиламин

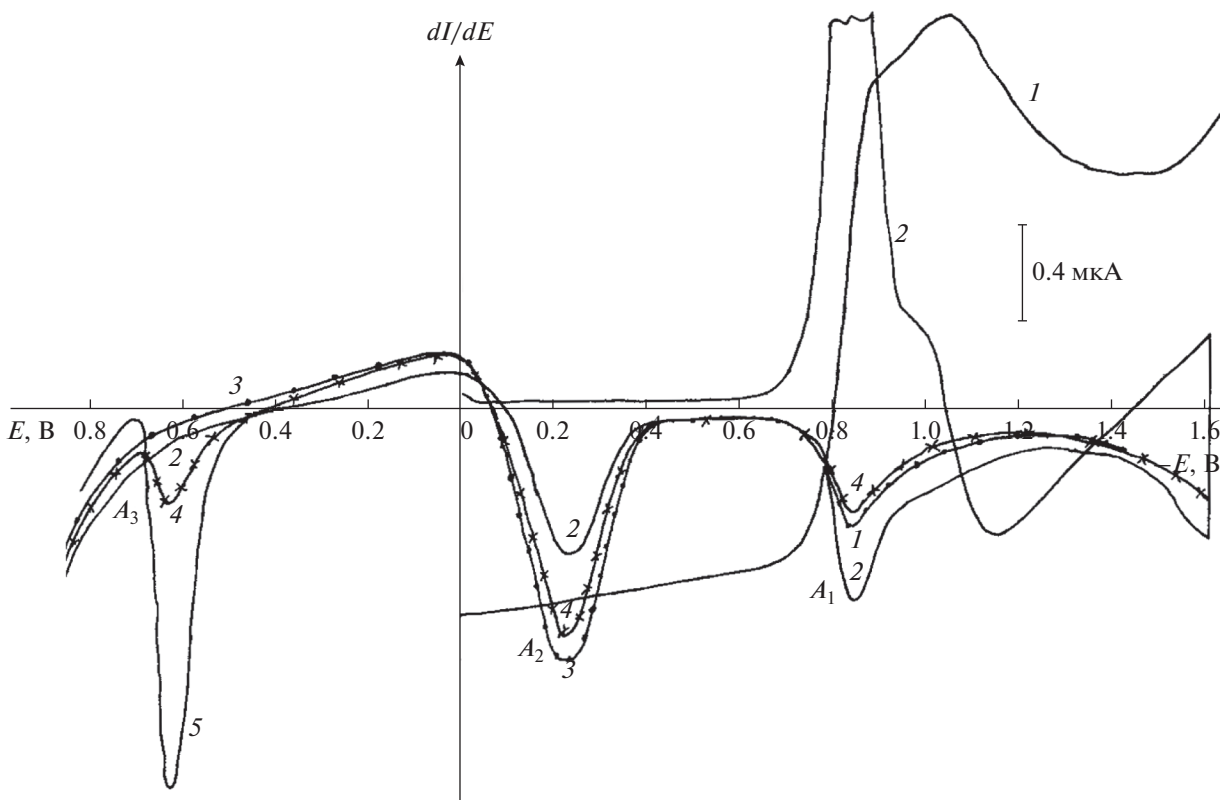


Рис. 7. Классическая вольтамперограмма восстановления *m*-НСКБ (1), циклическая дифференциальная вольтамперограмма восстановления *m*-НСКБ (2) на фоне аммиачно-буферного раствора (0.7 N NH₄Cl + NH₄OH) с рН 8.4, а также дифференциальные вольтамперограммы окисления продуктов восстановления *m*-НСКБ, образующихся при различных потенциалах в течение 30 мин: $E = -1.4$ В (3); $E = -1.6$ В (4) и дифференциальная вольтамперограмма окисления *m*-АСКБ (5). Концентрация *m*-НСКБ – 1.9×10^{-4} М, концентрация *m*-АСКБ – 1.9×10^{-4} М, скорость развертки потенциала: 20 мВ/с.

рис. 7, кривая 4) и введением в фоновый раствор *m*-АСКБ (рис. 6, кривая 5; рис. 7, кривая 5).

Так как электровосстановление *m*-НСКБ протекает с участием протонов, то были проведены исследования ее восстановления на СУ в растворах различной кислотности в присутствии доноров протонов разной химической природы. Результаты электровосстановления *m*-НСКБ на фоне различных электролитов на СУ и потенциостатического режима микроэлектролиза при потенциалах предельных токов приведены в табл. 4.

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что в исследованных фоновых растворах продуктами электровосстановления *m*-НСКБ на СУ при потенциалах электрода, соответствующих предельным токам первой и второй волн, является соответствующее гидросиламинопроизводное. При потенциалах электрода, близких к разряду фона (–1.6...–1.7 В), наряду с последним образуется *m*-АСКБ. Аналогичные результаты получены на фоне 0.1 N H₂SO₄. Однако на фоне 1 N KCl и аммиачно-буферного раствора с 0.01 N NH₄Cl и

рН 9.0 даже при потенциале электрода –1.6 В дальнейшее восстановление гидросиламинопроизводного в соответствующую *m*-АСКБ не наблюдается. Вероятно, это обусловлено трудностью протонизации промежуточно образующегося гидросиламинопроизводного в этих фоновых растворах.

В растворах NH₄Cl и аммиачно-буферных растворах с рН 7.5–8.4 процесс электровосстановления *m*-НСКБ не только сдвинут в область более положительных потенциалов по сравнению с растворами KCl, но и при этом облегчается дальнейшее восстановление гидросиламинопроизводного в амин (табл. 4). По-видимому, это связано с высокой протонодонорной способностью NH₄⁺ по сравнению с водой (роль доноров протонов в растворах KCl выполняют молекулы воды), обеспечивающей протонирование нитро- и гидросиламиновой групп, рекомбинацию анионов *m*-НСКБ с донорами протонов, а также возможное участие NH₄⁺ в образовании электроактивных частиц с анионами *m*-НСКБ (ионных пар) [11].

Отличительной особенностью электровосстановления *m*-НСКБ по сравнению с электровосстановлением ароматических нитросоединений [9] как на р. к. э., так и СУ является сильная зависимость параметров и формы поляризационных кривых от концентрации фонового раствора и его рН.

Наблюдаемые различия в электрохимическом поведении *m*-НСКБ в нейтральных и слабощелочных растворах по сравнению с нитробензолом и его производными [9], видимо, связаны с наличием в ее молекуле сульфогруппы. Известно, что ароматические сульфокислоты относятся к сильным кислотам (по силе близки к соляной и серной кислотам [12]) и в объеме раствора находятся в диссоциированном состоянии. Учитывая это, можно полагать, что *m*-НСКБ подвергается электровосстановлению в виде анионов и нейтральных молекул, соотношение концентраций которых зависит от рН раствора. С увеличением рН фона концентрация анионов *m*-НСКБ увеличивается и на полярографической кривой регистрируются две волны, первая из которых отвечает электровосстановлению *m*-НСКБ в виде нейтральных молекул, вторая, наблюдаемая при более электроотрицательных потенциалах, — в виде анионов. В слабокислых растворах концентрация анионов *m*-НСКБ уменьшается, вероятно, в результате рекомбинации анионов с донорами протонов, что приводит к изменению природы разряжающейся частицы, и, как видно на рис. 3, вторая волна слабо выражена. Напротив, в слабощелочных растворах доля анионов *m*-НСКБ, видимо, увеличивается и вторая волна на полярографической кривой проявляется четко (рис. 2). При этом суммарная волна незначительно увеличивается (рис. 2).

На скорость необратимых электрохимических реакций, в которых участвуют анионы, существенно оказывает влияние строение двойного слоя, зависящее от ионной силы раствора [13, 14]. Увеличение ионной силы раствора сводится к уменьшению ψ_1 -потенциала, снижению отрицательного заряда электрода, возрастанию адсорбции катионов фона, облегчая образование ионных пар разряжающихся анионов с катионами фона, что в целом приводит к сдвигу полярографической кривой в сторону положительных значений потенциала. Все это должно способствовать росту приэлектродной концентрации анионов *m*-НСКБ и увеличению скорости их электровосстановления. К тому же, изменение ψ_1 -потенциала может приводить к изменению рН в прикатодном слое по сравнению со значением рН в объеме раствора [10].

Действительно, увеличение концентрации фонового электролита с 0.01 до 1.0 N как в слабокислом с рН 4.9–5.0 (рис. 3), так и в щелочном растворах с рН 8.7–8.9 (рис. 2) сдвигает полярографическую кривую в сторону положительных значений потенциала и увеличивает скорость реакции электровосстановления *m*-НСКБ. Причем наибольший сдвиг полярографических кривых наблюдается в щелочных растворах, для которых характерна большая концентрация анионов *m*-НСКБ и влияние строения двойного слоя проявляется в большей степени.

Аналогичные закономерности изменения параметров и форм волн электровосстановления *m*-НСКБ в слабокислых и слабощелочных растворах в зависимости от концентрации фона и его рН наблюдаются и на СУ (табл. 2, рис. 5).

Электровосстановление m-НСКБ на металлических электродах

Поскольку результаты полярографических исследований, строго говоря, нельзя переносить на твердые электроды, а вольтамперометрические измерения на СУ не позволяют оценить в полной мере эффективность электросинтеза *m*-АСКБ, то для получения дополнительной информации по восстановлению *m*-НСКБ использовали электролиз при контролируемом потенциале на металлических электродах. Предварительно в аммиачно-буферном растворе (0.7 N $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 8.4 сняли поляризационные кривые восстановления *m*-НСКБ на электродах из никеля и нержавеющей стали марки X18H10T (рис. 8). Выбор материала катодов, а в качестве среды — аммиачно-буферный раствор, обусловлен результатами поляризационных измерений на СУ (рис. 7) и данными, приведенными в работе [7], показывающими возможность электросинтеза аминсульфокислот нафталина (Клеве-кислот) в аммиачно-буферном растворе с рН 6.1–9.1 на катоде из никеля и нержавеющей стали.

На поляризационных кривых восстановления *m*-НСКБ на катодах из стали X18H10T и никеля регистрируется одна волна, потенциалы полуволн которых равны -0.90 и -0.87 В соответственно (рис. 8), и наблюдается при более электроотрицательных потенциалах по сравнению с СУ.

Данные по электровосстановлению *m*-НСКБ при контролируемом потенциале приведены в табл. 5.

Полученные результаты по электролизу растворов *m*-НСКБ при контролируемом потенциале на никелевом катоде и катоде из нержавеющей стали позволяют количественно оценить эффективность электровосстановления *m*-НСКБ в ам-

миачно-буферной среде (табл. 5). Из табл. 5 видно, что продуктами восстановления *m*-НСКБ на катодах из стали X18H10T и никеля являются соответствующие гидросиламино- и аминосоединения, выход которых зависит от задаваемого потенциала. Так, при потенциалах электрода, близких к потенциалу полуволны (−0.85 В), восстановление *m*-НСКБ на никелевом электроде и катоде из стали X18H10T протекает с преимущественным образованием *m*-АСКБ (77.0–83.2%) и небольшого количества *m*-гидросиламиносульфо кислоты бензола (8.3–12.5%), а при потенциале электрода −1.0 В, соответствующем предельному току поляризационных кривых, выход целевой *m*-АСКБ увеличивается до 93.7–94.5% в результате более полной конверсии гидросиламиносульфо кислоты бензола в *m*-АСКБ. Однако при потенциале электрода −1.3 В как на катоде из стали X18H10T, так и на никеле выход *m*-АСКБ по веществу и по току снижается до 77.2–87.8 и 27–34%, соответственно, вероятно из-за протекания в этих условиях побочной реакции – восстановительного десульфирования исходного нитросоединения. Снижение выхода по току связано как с уменьшением выхода *m*-АСКБ по веществу, так и с увеличением доли тока на выделение водорода. При этом на поверхности катодов образуется сульфидная пленка металлов.

Данные по восстановлению *m*-НСКБ в гальваностатическом режиме также приведены в табл. 5, из которых следует, что восстановление разбавленных растворов *m*-НСКБ в гальваностатическом режиме в аммиачно-буферной среде с pH 8.4 при плотности тока 1.0 А/дм² и температуре 25°C протекает с высокой эффективностью, как и в случае электролиза при контролируемом потен-

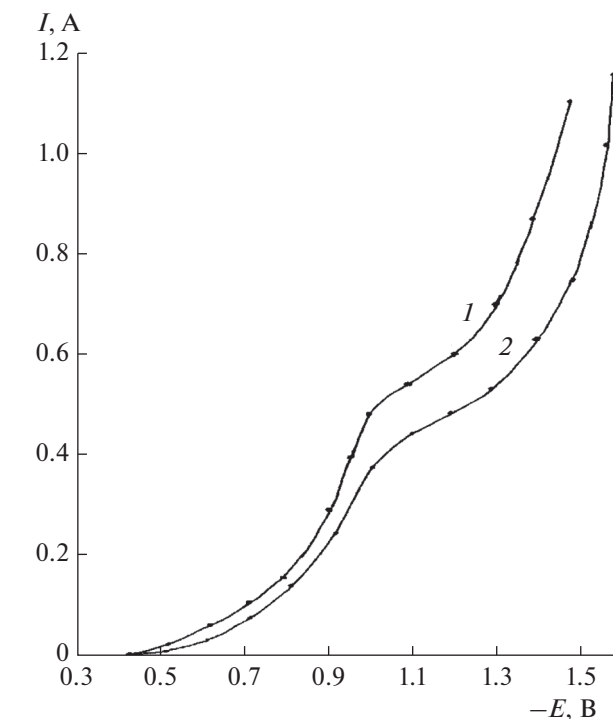


Рис. 8. Поляризационные кривые восстановления *m*-НСКБ в аммиачно-буферном растворе (0.7 N NH₄Cl + NH₄OH) с pH 8.4 на никелевом (1) и стальном X18H10T (2) катодах. Концентрация *m*-НСКБ – 4 × 10^{−2} М.

циале электрода −1.0 В. Так, на никелевом катоде при плотности тока 1.0 А/дм² выход *m*-АСКБ по веществу составляет 92.8%, а по току – 82.0%, а на катоде из нержавеющей стали *m*-АСКБ получена с более низкими выходами. Поэтому никелевый катод рекомендуется для разработки технологии

Таблица 5. Результаты электровосстановления *m*-НСКБ при контролируемом потенциале на различных электродах в аммиачно-буферном растворе (0.7 N NH₄Cl + NH₄OH) с pH 8.4. Концентрация *m*-НСКБ 4 × 10^{−2} М

Материал катода	Потенциал катода, В	Выход <i>m</i> -АСКБ, %		Выход <i>m</i> -гидросиламино-сульфо кислоты бензола, %	
		по веществу	по току	по веществу	по току
Сталь X18H10T	−0.85	83.2	17.2	8.3	5.6
	−1.0	93.7	84.0	—	—
	−1.3	77.2	27.0	—	—
	<i>i</i> * = 1.0 А/дм ²	77.8	46.5	—	—
Никель	−0.85	77.0	40.5	12.5	12.5
	−1.0	94.5	85.5	—	—
	−1.3	87.8	34.0	—	—
	<i>i</i> * = 1.0 А/дм ²	92.8	82.0	—	—

*Электровосстановление *m*-НСКБ в гальваностатическом режиме.

препаративного электросинтеза *m*-АСКБ, как и аммиачно-буферные растворы. К тому же, последние более предпочтительны по сравнению с кислой средой [6], так как они в коррозионном отношении менее активны, что упрощает выбор электродного и конструкционного материалов для электролизера, а также циркуляционных насосов и коммуникаций с арматурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Методами полярографии, вольтамперометрии на СУ, микроэлектролиза в потенциостатическом режиме на СУ, электролиза при контролируемом потенциале и в гальваностатическом режиме установлены закономерности электрохимического восстановления *m*-НСКБ в сильно-кислых, а также в хлоридаммонийных и аммиачных буферных растворах.

2. Методом вольтамперометрии на СУ исследовано анодное окисление целевого продукта — *m*-АСКБ.

3. Установлена природа отдельных стадий катодного и анодного процессов для *m*-НСКБ и идентифицированы промежуточные и конечные продукты реакции: анион-радикалы, гидроксил-амино- и аминосульфокислоты бензола, а также сульфиды катодных металлов.

4. Показано, что полярографическое восстановление *m*-НСКБ в сильнокислой среде на фоне 0.1 N H₂SO₄ протекает в две стадии с суммарным потреблением шести электронов: сначала с участием четырех электронов образуется соответствующий гидроксилламин, а затем следует двух-электронная стадия восстановления до *m*-АСКБ, а в щелочной среде с затратой четырех электронов до соответствующей *m*-гидроксиламиносульфокислоты бензола.

5. Установлено, что электровосстановление *m*-НСКБ на СУ как в сильнокислых растворах на фоне 0.1 N H₂SO₄, так и в нейтральной и щелочной средах на фоне буферных растворов Робинсона—Бриттона, а также в аммиачно-буферных растворах протекает в одну четырехэлектронную стадию с образованием соответствующего гидроксилламинопроизводного. Последующая двух-электронная стадия, приводящая к образованию *m*-АСКБ, скрыта разрядом фона.

6. Показано, что отличительной особенностью электровосстановления *m*-НСКБ в нейтральных и слабощелочных растворах от ароматических нитросоединений как на р. к. э, так и СУ является сильная зависимость параметров и форм поляризационных кривых от концентрации и природы

фонового электролита, а также рН последнего. Наблюдаемые в этих электролитах две волны связаны с восстановлением недиссоциированных молекул *m*-нитросульфокислоты бензола и ее анионов.

7. Аммиачно-буферные растворы с рН 7.5–8.4 и никелевый катод рекомендуются для разработки технологии электросинтеза *m*-АСКБ, так как в этих растворах в гальваностатическом режиме электролиза на никелевом катоде при плотности тока 1.0 А/дм² *m*-АСКБ и получена с выходом по веществу 92.8% и выходом по току 82.0%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов, Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*. М.: Госхимиздат. 1955. 839 с. [Vorzhtsov, N.N., *The fundamentals of synthesis of intermediate products and dyes* (in Russian), Moscow: Goskhimizdat, 1955, 839 p.]
2. Венкатараман, К. *Химия синтетических красителей*. Л.: Госхимиздат. 1956. 803 с. [Venkataraman, K., *Chemistry of synthetic dyes* (in Russian), Leningrad: Goskhimizdat, 1956, 803 p.]
3. Ehrmann, K., Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminosulfonsäuren, Pat. 1233408 (BRD), 1967.
4. Свидченко, В.Ф., Николаев, Ю.Т., Сокольский, Д.В. Сульфиды платиновых металлов как катализаторы восстановления нитросоединений. *ЖФХ*. 1973. Т. 47. С. 725. [Svidchenko, V.F., Nikolaev, Yu.T., and Sokolsky, D.V., Sulfides of platinum metals as catalysts for reduction of nitrocompounds, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 47, p. 725.]
5. Gait, R.J., Catalytic reduction of nitrobenzene sulphonic Acids. Pat. 1499589 (England), 1978.
6. Хомутов, Н.Е., Касатанова, И.В. Изучение электровосстановления натриевой соли нитробензол-*m*-сульфокислоты на медном катоде. *ЖПХ*. 1961. Т. 34. С. 860. [Khomutov, N.E. and Kasatonova, I.V., Studies of electrical reduction of sodium salt of nitrobenzene-*m*-sulfonic acid on the copper cathode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 1961, vol. 34, p. 860.]
7. Конарев, А.А. Электрохимический синтез Клеветкислот. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1166. [Konarev, A.A., Electrochemical synthesis of Cleve acids, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1166.]
8. Конарев, А.А. *Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления*, Пат. 2159424 (Россия). 2000. [Konarev, A.A., Method for detection of aromatic nitrocompounds and products of their reduction, Pat. 2159424, Russia, 2000.]

9. Страдынь, Я.П. *Полярграфия органических нитро-соединений*. Рига.: Из-во АН Латв. ССР, 1961. 163 с. [Stradyn, Ya.P., *Polarography of organic nitrocompounds*, Riga: the AN publisher Latvian SSR, 1961, 163 p.]
10. Конарев, А.А. Исследование промежуточных продуктов, образующихся в условиях препаративного электровосстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1. [Konarev, A.A., Studies of Intermediate Forms under the Conditions of Preparative Electroreduction of Naphthalene 1-Nitro-3,6,8-Trisulfo Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 922.]
11. Кварацхелия, Р.К., Кварацхелия, Е.Р. Об особенностях электрохимического поведения соединений I(5+) и I(7+) в растворах солей аммония. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 868. [Kvaratskheliya, R.K. and Kvaratskheliya, E.R., On peculiarities of electrochemical behavior of I(5+) and I(7+) compounds in ammonium salt solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 868.]
12. Fierz, H.E. and Weissenbuch, P., Uber die Reduktion von Nitronaphtalininsulfosauren, *Helv. Chim. Acta*, 1920, Bd 3, S. 305.
13. Майрановский, С.Г. *Двойной слой и его эффекты в полярграфии*. М.: Наука, 1971. 87 с. [Mayranovsky, S.G., *Double layer and its effects in polarography* (in Russian), Moscow: Nauka, 1971. 87 p.]
14. Майрановский, С.Г., Страдынь, Я.П., Безуглый, В.Д. *Полярграфия в органической химии*, Л.: Химия. 1975. 351 с. [Mayranovsky, S.G., Stradyn, Ya.P., Bezuglyi, V.D. *Polarography in organic chemistry* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1975, 351 p.]