

19. Костин Н. А., Заблудовский В. А., Абдулин В. С. Влияние импульсного тока на электроосаждение меди из этилендиаминового электролита.— В кн.: Современные методы нанесения гальванических и химических покрытий. М.: МДНТП, 1979, с. 101—105.
20. Paatsch W. Zinkabscheidung durch Pulse — Plating.— Galvanotechnik, 1980, 71, N 2, S. 107—111.

Ин-т общ. и неорганич. химии АН УССР,
Киев

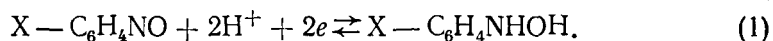
Поступила 12.06.84

УДК 547.555+547.567.5

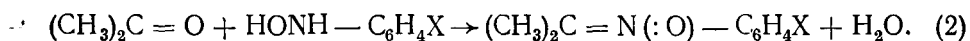
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ АРИЛГИДРОКСИЛАМИН — НИТРОЗОАРЕН

В. В. Белов, С. И. Бурмистров, К. С. Бурмистров

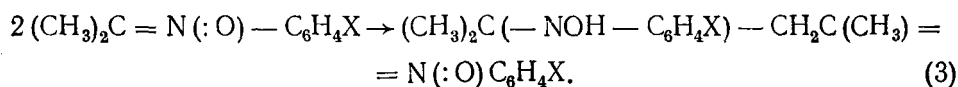
Опубликована лишь одна работа [1] по потенциометрическому определению окислительно-восстановительных (ОВ) потенциалов систем нитрозоарен ($X-C_6H_4NO$) — арилгидроксиламин ($X-C_6H_4NHOH$):



Определения проведены титрованием растворов нитрозоаренов в 0,1 М соляной кислоте в 50 %-ном водном ацетоне титан (III)-хлоридом. По нашему мнению, значения ОВ-потенциалов, определенные этим методом, являются недостаточно надежными из-за неудачного выбора растворителя (ацетона), который, подобно другим карбонильным соединениям, реагирует с арилгидроксиламинами, образуя нитроны:



Отмечено, что при длительном хранении раствора фенолгидроксиламина в ацетоне выделяются кристаллы 2-фенилгидроксиламино-4-(фенил-N-оксидоимино)-2-метилпентана [2, 3], то есть реакция (2) проходит весьма медленно. Однако следует полагать, что медленной реакцией является конденсация первоначально образующегося нитрона ацетона в продукт алдолизации («димер» нитрона):



Реакция (2) в условиях титрования проходит значительно быстрее в результате сильного каталитического действия водород-ионов в реакциях отщепления воды, поскольку концентрация ионов водорода взята высокой (0,1 М) [1].

О возможности осложнения реакции (1) из-за условий ее проведения свидетельствует низкий коэффициент корреляции ОВ-потенциалов, взятых из работы [1] для системы нитрозоарен — арилгидроксиламин, со значениями σ_n -констант Гаммета:

$$E = 0,068 (\pm 0,005) \sigma + 0,575 (\pm 0,02) В; \quad r = 0,894, \quad n = 5. \quad (4)$$

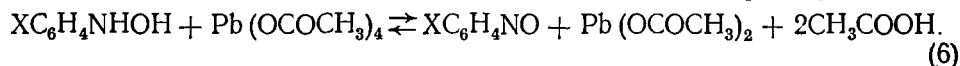
Если же включить данные работы [1] для метазамещенных, то коэффициент корреляции оказывается еще ниже:

$$E = 0,048 (\pm 0,004) \sigma + 0,573 (\pm 0,014) В; \quad r = 0,779. \quad (5)$$

Позднее было проведено полярографическое определение потенциалов полуволи восстановления нитрозоаренов на ртутном капельном электроде также в 50 %-ном водном ацетоне в буферном растворе с

pH 7 [4], причем потенциалы полуволи (для двухэлектронного обратимого восстановления нитрозоаренов) определены с точностью до 0,01 В.

Для устранения возможных осложнений и более точного измерения ОВ-потенциалов мы провели потенциометрическое титрование арилгидроксиламинов в 0,5 М растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте раствором окислителя — тетраацетата свинца по методике, приведенной в работе [5], то есть обратную реакцию (1) окисления арилгидроксиламинов, а не восстановления нитрозоаренов:



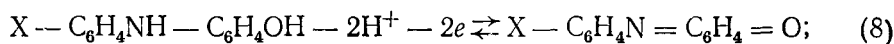
Измеренные величины ОВ-потенциалов хорошо коррелируются с σ -константами Гаммета (взятыми из работы [6]):

$$E = 0,100 (\pm 0,002) \sigma + 0,465 (\pm 0,005) \text{ В}; \quad r = 0,996, \quad n = 5 \quad (7)$$

($X = n\text{-CH}_3$, $E = 0,445$; $X = \text{H}$, $E = 0,466$; $X = n\text{-Cl}$, $E = 0,494$;
 $X = n\text{-NO}_2$, $E = 0,543$; $X = m\text{-NO}_2$, $E = 0,534$).

Отношение полученной нами константы ρ из уравнения (6) к константе ρ из выражения (4) равно 1,47, что указывает на повышенную чувствительность ОВ-потенциалов, определенных в 0,5 М растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте, к влиянию заместителей в арильном радикале, то есть на более выраженное селективное действие растворителя. Положительное значение коэффициента ρ свидетельствует о возрастании ОВ-потенциалов с ростом электроноакцепторных свойств заместителя X.

Ранее были определены ОВ-потенциалы систем N-арилхинонимин — 4-оксифениламин также потенциометрическим титрованием 4-оксифениламинов тетраацетатом свинца в 0,5 М растворе ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте [7]:



$$E = 0,078 (\pm 0,01) \sigma + 0,575 (\pm 0,0045) \text{ В}; \quad r = 0,952. \quad (9)$$

N-Арилхинонимины следует рассматривать как хинологи (по аналогии с бензолами и винилогами) или циклогексадиенологи нитрозоаренов. При сравнении ОВ-потенциалов указанных систем установлено, что введение циклогексаденилиденового фрагмента между кислородом и азотом нитрозогруппы приводит к увеличению ОВ-потенциала системы на 0,11 В (0,575—0,465). Разность между ОВ-потенциалом 4,4'-дифенохинона (0,954 В) [8] и 1,4-бензохинона (0,715 В) составляет 0,24 В (определения в 37 %-ном водном этаноле). В последнем случае большая разность в ОВ-потенциалах обусловлена, по-видимому, пространственными затруднениями при переходе от неплоского 4,4'-диоксифенила к жесткой плоской молекуле 4,4'-дифенохинонимина. Более высокое значение коэффициента ρ в случае нитрозоаренов (0,10 вместо 0,078 для N-арилхинонимининов) следует отнести за счет меньшей удаленности реакционного центра от заместителя X.

Исходные арилгидроксиламины получали по методикам, описанным в литературе, их чистоту контролировали по температуре плавления. Стандартный потенциал регистрировали на приборе «Digitalvoltmeter 4027», индикаторный электрод платиновый (ЭВП-1), электрод сравнения — хлорсеребряный в насыщенном растворе KCl (ЭВЛ-1М3). ОВ-потенциалы взяты средними из 3—5 определений. Значения ОВ-потенциалов даны относительно нормального водородного электрода.

1. Lutz R., Lytton M. Oxidation-reduction potentials of a series of nitrosobenzene-phenylhydroxylamine systems.— J. Org. Chem., 1937, 2, N 1, p. 68—75.
2. Beckmann E., Scheiber J. Über die N-Alkyl-Ketoxime.—Ann. Chem., 1907, 355, N 2, S. 235—247.

3. Banfield F. H., Kenyon J. On the constitution of product condensation of β -phenylhydroxylamine with acetone.—J. Chem. Soc., 1926, N 7, p. 1612—1629.
4. Holmes R. Reduction potential a. effect of ortho substituents on dimerisation of aromatic nitrosocompounds.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 10, p. 3076—3078.
5. Дубина В. Л., Бурмистров К. С. Окислительно-восстановительные потенциалы систем N-аренсульфамидофенол-N-аренсульфонилхинонимин.—Журн. орган. химии, 1977, 13, № 2, с. 376—380.
6. Джонсон К. Уравнение Гаммета / Пер. с англ.—М.: Мир, 1977, с. 13.
7. Бурмистров К. С., Бурмистров С. И. Окислительно-восстановительные потенциалы N-арилхинониминов.—Укр. хим. журн., 1978, 44, № 8, с. 832—835.
8. Fieser L. F. The potentials of some unstable oxidation—reduction systems.—J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, N 12, p. 4915—4940.

Днепропетр. хим.-технолог. ин-т

Поступила 10.07.84

УДК 541.183.3:546.26

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМИ N_4 -КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

К. А. Радюшкина, М. Р. Тарасевич, Е. М. Новикова, В. С. Кублановский

Одним из путей замены катализаторов из дефицитных и драгоценных материалов для воздушных (кислородных) электродов электрохимических генераторов является применение в качестве катализаторов для углеродных материалов органических N_4 -комплексов металлов [1]. В ряде случаев, особенно в щелочных растворах, активность таких катализаторов близка к активности платины [2]. Однако стабильность N_4 -комплексов металлов в щелочных и кислых растворах недостаточна. Термическая обработка нанесенных на уголь N_4 -комплексов металлов при 800—900° в инертной атмосфере позволяет получить активные катализаторы, обладающие высокой стабильностью, для кислородных электродов [3]. Существенное влияние на активность пиролизированных комплексов оказывает природа углеродного носителя [4]. В последние годы разработан экспериментальный активный уголь (А-3), для которого кинетические параметры процесса электровосстановления кислорода в широком интервале рН близки к данным платинового электрода [5]. Интересно было исследовать кинетику реакции катодного восстановления кислорода на пиролизированных на угле А-3 N_4 -комплексах кобальта и железа.

Измерения выполнены на плавающих газодиффузионных электродах, представляющих собой очень тонкий слой катализатора, нанесенный на пористую гидрофобную и электропроводную подложку из гидрофобизированной сажи [6]. Катализатор в количестве, не превышающем 1 мг/см², наносили на подложку без связующего и не подвергали дополнительным термическим воздействиям. Количество катализатора определяли по привесу подложки. Катализатор готовили следующим образом: уголь А-3 пропитывали раствором органического комплекса (10 вес. %) в диметилформамиде, затем растворитель выпаривали на водяной бане, а получившуюся смесь подвергали термической обработке в атмосфере гелия при температуре 800° в течение 30 мин. В работе использовали органические комплексы тетра(*n*-метоксифенил)порфирины кобальта (CoTMФП) и железа (FeTMФП).

Эксперименты проводили в 1 н. растворах КОН и H₂SO₄ марки «ос. ч.», приготовленных на дважды перегнанной дистиллированной воде. Кривые зарядки электрода измеряли в атмосфере инертного газа, поляризационные кривые — в атмосфере кислорода. Для сравнения такие же измерения были выполнены на исходных комплексах CoTMФП