

УДК 628.33 : 648.28

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Харламова Т. А., Тедорадзе Г. А.

Обобщены литературные данные по электрохимическому поведению фенола и его адсорбции на различных анодных материалах: платине, графите, золоте и диоксиде свинца. Рассмотрено влияние скорости наложения потенциала, температуры, значения pH, скорости вращения электрода (перемешивания) на величину максимального тока окисления фенола и потенциал его полуволны. Проанализирована современная концепция механизма первичной электродной реакции, а также рассмотрена возможность глубокого окисления фенола. Рассмотрено влияние ряда заместителей (OH , CH_3 , NO_2 , Cl , C_6H_4 , COOH , C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) на основные характеристики потенциодинамических зависимостей. Проанализирована возможность корреляции потенциала полуволны ($E_{1/2}$) замещенных фенолов с гамметовскими константами.

Библиография — 66 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	29
II. Платиновый электрод	29
III. Графитовый электрод	33
IV. Диоксидно-свинцовый и золотой аноды	35
V. Механизм анодного процесса	35
VI. Влияние заместителей на электрохимическую активность	39
VII. Практическое применение электрохимического окисления фенола и его производных	44

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким промышленным использованием фенолов возникают две проблемы: разработка удобных и селективных методов их анализа и удаление фенолов из сточных вод промышленных предприятий. Последнее связано с высокой токсичностью фенолов и трудностью их разрушения обычными химическими средствами. Для решения обеих проблем оказались достаточно эффективными электрохимические методы, в частности анодное окисление, чем и обусловлен возросший интерес исследователей к электрохимии фенолов.

Целью настоящего обзора является обобщение накопленного фактического материала по окислению фенолов на анодах.

II. ПЛАТИНОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

1. Потенциодинамические измерения

На вольтамперных кривых, полученных при окислении фенола на стационарном и вращающемся платиновых анодах, имеется отчетливая волна окисления. Типичный вид таких кривых представлен на рис. 1. При концентрации фенола $c_{\text{ф}} < 1 \cdot 10^{-4}$ М как в стационарных, так и в динамических условиях наблюдается одна волна с четко выраженным предельным током, причем прослеживается линейная зависимость предельного тока от $c_{\text{ф}}$. При $c_{\text{ф}} > 1 \cdot 10^{-4}$ М на вольтамперных кривых наблюдается спад тока, что вызвано торможением процесса электроокисления, а линейная зависимость максимального тока от $c_{\text{ф}}$ нарушается — ток растет медленнее, чем концентрация [1—3].

Обнаружено, что за время получения потенциодинамической зависимости на аноде образуется хорошо видимый желто-коричневый полимерный продукт. С целью изучения кинетики роста этой полимерной

пленки при электроокислении фенола в 0,5 М растворе H_2SO_4 проведены эллипсометрические измерения [4]. Оптические исследования показали, что при невысоких потенциалах (~ 1 В относительно обратимого водородного электрода в том же растворе) скорость роста пленки невелика, а ее толщина пропорциональна квадратному корню из времени электроокисления. Скорость образования пленки резко возрастает при сдвиге потенциала в область больших положительных значений (≥ 2 В) (рис. 2); толщина ее в этих условиях достигает в среднем 1000—10 000 Å.

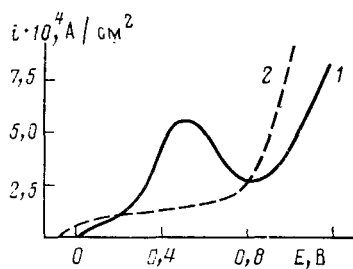


Рис. 1. Потенциодинамическая кривая фенола ($c_{\text{ф}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) в насыщенном растворе буры на платиновом аноде (i — плотность тока, скорость наложения потенциала $v = 40 \cdot 10^{-3}$ В/с; рН 9,5; 20°): 1 — фон+фенол; 2 — фон [3]

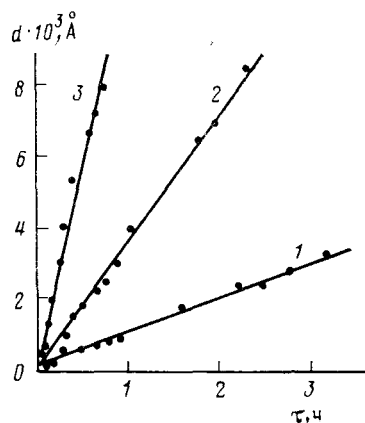


Рис. 2. Скорость роста полимерной пленки на платиновом электроде (d — толщина пленки, τ — время) при трех различных потенциалах в растворе 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$: 1 — 2,08; 2 — 2,15; 3 — 2,28 В [4]

Именно прочной адсорбцией продуктов реакции и блокировкой ими поверхности анода и объясняется наблюдаемый спад тока на потенциодинамической кривой [1—3]. Авторы работы [5], изучавшие электроокисление фенола в 1 N растворе H_2SO_4 , причиной спада тока считали адсорбцию кислорода, который при низких анодных потенциалах не может занять поверхность анода из-за адсорбции на ней фенола. Такая конкуренция за места на поверхности действительно имеет место в случае органических веществ, и ее необходимо учитывать [6]. Однако при изучении электроокисления фенола в водных 1 N растворах H_2SO_4 и NaOH рассматривалась возможность образования на поверхности анода пленки, состоящей не только из прочно связанных с поверхностью молекул полимеров, но и из растворимых продуктов [7, 8]. Полагают, что при низких концентрациях ($< 0,2$ М) превалируют продукты второго, а при более высоких — первого типа.

Судя по виду потенциодинамических кривых, имеющих глубокий минимум, по мере роста полимерной пленки процесс в пассивационной области должен был бы прекратиться. Между тем хорошо известно [9, 10], что путем препаративного окисления фенола можно с удовлетворительным выходом получить бензохинон. В работе [8] предполагается, что окисление фенола в области пассивации требует преодоления барьера, каким является адсорбированная полимерная пленка. Такое явление переноса заряда через адсорбированную пленку хорошо известно в полярографии (эффект Лошкарева¹ и заключающееся в том, что электрохимическому превращению подвергается вещество, продиффундировавшее к аноду через адсорбированный слой, тормозящий процесс. В случае

¹ Лошкарев М. А., Лошкарев Ю. М. В кн.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М., Наука, 1985, с. 35.

фенола возможно еще одно объяснение протекания процесса в условиях полного покрытия поверхности полимерной пленкой: бензохинон образуется при окислении полимерного вещества, а молекулы фенола служат для возобновления этой полимерной пленки.

Наблюдаемая величина тока окисления в значительной степени зависит от состояния поверхности анода, поэтому для получения воспроизводимых результатов необходима одинаковая предварительная подготовка поверхности электрода. Отмечено положительное воздействие на поверхность обжига [2] и электрохимической обработки [1, 3]. По вопросу о соотношении величин максимальных токов на окисленной и восстановленной поверхностях платины нет единого мнения [1, 7, 11].

С ростом рН до 9,0 величина потенциала полуволны окисления $E_{1/2}$ смещается в область менее положительных значений, а при дальнейшем увеличении рН практически остается постоянной [2]. Хотя для необратимых процессов величина $E_{1/2}$ лишена того термодинамического смысла, что для обратимых, но ее изменение все же дает представление о диапазоне потенциалов, в котором происходит электрохимический процесс. Наблюдаемый сдвиг потенциала окисления фенола при изменении рН на единицу равен ~ 60 мВ [3].

Имеются указания, что величина максимального тока окисления фенола зависит от рН среды [2, 3, 5, 12]. Однако опубликованные данные исключительно противоречивы. Так, в работе [2] не отмечено заметного изменения максимального тока окисления в области рН от 5,0 до 11,0, в работах [3, 5] в нейтральной среде наблюдали снижение максимального тока окисления фенола по сравнению с величиной тока в кислой и щелочной средах, а в [12] в кислых и в нейтральных растворах ток окисления фенола вообще не обнаружен. Отсутствие тока авторы [12] объясняют тем, что на чистой электродной поверхности протекают две реакции — окисления фенола и формирования слоя адсорбированных феноксильных радикалов, причем как только степень заполнения поверхности приближается к единице, скорость обеих реакций падает до нуля, т. е. наступает полная пассивация процесса. Пассивация наблюдается при вполне определенном потенциале, который зависит от концентрации вещества и от рН. В этой связи напомним, что окисление фенола может происходить и в пассивной области (см. выше). Очевидно, авторы работы [12] не заметили небольшой разницы между током фона и током в присутствии фенола.

На величину максимального тока влияет скорость наложения потенциала (v): с ее ростом максимальный ток возрастает, причем скорость прироста зависит от исходной концентрации фенола. Увеличение скорости наложения потенциала практически не влияет на величину $E_{1/2}$ окисления фенола [1].

Повышение температуры раствора (от 20 до 60°С) приводит к росту максимального тока окисления фенола. Температурный коэффициент в водном буферном растворе составляет 2,5—2,9% на градус [1, 3], что может свидетельствовать о недиффузионной природе максимального тока.

Рассмотренные результаты показывают, что для правильной интерпретации анодного процесса необходимо иметь количественные данные об адсорбции фенола на электроде при различных потенциалах.

2. Адсорбция

Методом потенциодинамических импульсов определена зависимость от потенциала (в интервале от $-0,3$ до $+1,0$ В) степени заполнения поверхности электрода фенолом в 0,1 N растворе H_2SO_4 (рис. 3) [13]. В аналогичном растворе в той же области потенциалов методом радиоактивных индикаторов найдено, в согласии с [13], весьма слабая зависимость величины адсорбции от потенциала в диапазоне от $-0,1$ до $+0,4$ В (относительно н. в. э.) и описывается изотермой Темкина [14].

Кинетика адсорбции по данным [13, 14] подчиняется уравнению Рогинского — Зельдовича.

С помощью быстрых гальваностатических импульсов определена зависимость величины адсорбции фенола от потенциала при разных рН с учетом фактора шероховатости поверхности и количества адсорбированного кислорода [3]. Из рис. 4 следует, что величина адсорбции фенола на аноде практически не зависит от рН. Если предположить, что окисление фенола идет до CO_2 и H_2O , т. е. что число участвующих в реакции электронов $n=28$, то адсорбция на единицу истинной поверхности составит $4 \cdot 10^{-10}$ моль/см², что находится в согласии с [14].

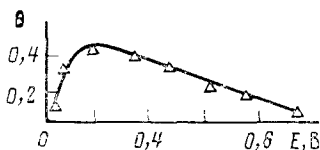


Рис. 3

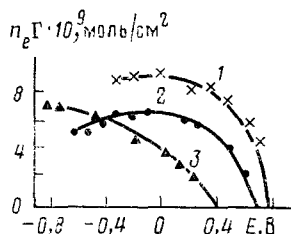


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимость стандартного заполнения поверхности платинового электрода (θ) в $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе фенола от потенциала электрода в 0,1 N растворе H_2SO_4 (потенциалы измерены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе) [13]

Рис. 4. Зависимость адсорбции фенола (из $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора) на платиновом аноде от потенциала при рН 1,6 (1), 7,5 (2), 9,5 (3) с учетом фактора шероховатости и количества адсорбированного кислорода (потенциалы измерены относительно 0,1 н. к. э.) (n_e — количество участвующих в процессе электронов) [3]

Хронопотенциометрические измерения в 0,1 N растворе NaOH в присутствии 0,05; 0,1 и 0,4 М фенола [8] показали, что количество электричества, соответствующее переходному времени, (т. е. времени, в течение которого устанавливается стационарный ток), падает с ростом тока и достигает предельного значения $27,2 \cdot 10^{-3}$ Кл/см² при высокой поляризующей плотности тока $6 \cdot 10^{-2}$ А/см². В данном случае диффузия не сказывается на величину переходного времени. За это время протекает заряд, который примерно в 60 раз превышает заряд, необходимый для монослойного покрытия поверхности платины кислородом. Отсюда делается вывод, что ток идет на формирование полимолекулярных адсорбционных слоев фенола.

Имеются сведения об адсорбции на платиновом аноде замещенного фенола — *n*-нитрофенола — при высоких анодных потенциалах ($>1,0$ В) [15]. Зависимость адсорбции *n*-нитрофенола от потенциала, полученная на платинированной платине в 0,1 N растворе HClO_4 методом радиоактивных индикаторов указывает на то, что начиная с 1,3 В адсорбция резко возрастает. Объясняется это тем, что в области потенциалов 0,1—0,2 В образуется монослой, а при $E > 1,0$ В — полимолекулярный слой адсорбата. Определяя интенсивность УФ-спектров *n*-нитрофенола и адсорбированных частиц, авторы [15] с учетом площади электродов рассчитали величину адсорбции *n*-нитрофенола при высоких анодных потенциалах. Оказалось, что она соответствует образованию более чем 10 монослоев адсорбата. Однако, судя по потенциодинамической кривой, торможение процесса окисления фенола в кислых водных растворах начинается при потенциале $\sim 1,0$ В. Поэтому не исключена возможность, что наблюдаемая многослойная адсорбция относится не к фенолу, а к продуктам его окисления (см. выше с. 30).

Данные о влиянии хлорид-ионов на адсорбцию фенола противоречивы. В [16] указано, что фенол адсорбируется лучше, чем хлорид-ионы при концентрации последних 0,1 М, но концентрация фенола не сообщается.

ется. Из работы [17] следует, что в 0,1 N растворе H_2SO_4 адсорбция фенола ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и ионов хлора (0,1 М) носит конкурентный характер. Понижение адсорбции фенола ($1 \cdot 10^{-3}$ М) в присутствии хлоридов (0,1 М), обнаруженное в [3], также объясняется конкурентной адсорбцией. Ввиду того, что все приведенные экспериментальные данные получены в неодинаковых условиях, то невозможно получить ясное представление о влиянии концентрации хлорид-ионов на адсорбцию фенола.

III. ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

1. Потенциодинамические измерения

На графитовом аноде (в стационарных и динамических условиях) в области концентраций 10^{-3} — 10^{-6} М фенол дает на вольтамперной кривой одну волну, как и на платиновом аноде. На величину тока окисления фенола сильное влияние оказывает тип пропиточной массы, которая, заполняя поры графита, обеспечивает постоянную плотность тока по всей поверхности анода [18, 19]. Чаше всего для пропитки анода используют смесь парафина с полиэтиленом.

Опубликованные данные позволяют установить закономерности влияния отдельных факторов (концентрации вещества, рН среды, скорости вращения электрода и т. д.) на появление максимума на вольтамперной кривой окисления фенола. По аналогии с платиновым анодом можно ожидать, что максимум (спад тока) будет появляться при определенной концентрации вещества, и из ряда публикаций [20—22] действительно следует, что при $c_{\text{ф}} = 10^{-4}$ М в стационарных условиях наблюдается четкий предельный ток, а при $c_{\text{ф}} = 10^{-3}$ М — максимум. Однако в [23, 24] отмечена как раз обратная картина: при $c_{\text{ф}} = 10^{-4}$ М наблюдался максимум, а при увеличении концентрации до 10^{-2} М и выше — четкий предельный ток. В [3] максимум обнаружен только в 0,1 N растворе H_2SO_4 при $c_{\text{ф}} = 10^{-3}$ М, а в нейтральной и слабощелочной средах наблюдался четкий предельный ток. Вероятно, появление максимума было связано с каким-то дополнительным фактором, который не был учтен.

При $c_{\text{ф}} \leq 10^{-4}$ М наблюдается линейная зависимость максимального тока от концентрации фенола, но при $c_{\text{ф}} > 10^{-4}$ М линейность нарушается и максимальный ток растет медленнее концентрации [20, 23, 25].

Состояние поверхности графита, как и платинового анода, существенно влияет на ток окисления фенола, и, следовательно, в этом случае также требуется предварительная обработка поверхности электрода. Практически во всех опубликованных работах перед снятием каждой потенциодинамической кривой рабочую поверхность электрода обрабатывали механически (наждачной бумагой, водной суспензией окиси алюминия и т. д.). Отмечается благоприятное действие на электрод обработки, протекающей в 2 этапа: кратковременное кипячение в этиловом спирте (0,5 мин), а затем анодная обработка при потенциале выделения водорода в 0,1 N растворе H_2SO_4 в течение 2—3 мин [3]. Если после снятия одной вольтамперной кривой электрод не подвергнуть обработке, то в повторном опыте на ней появляются две волны [21].

Величина тока окисления фенола сильно зависит от рН среды. Но, как и в случае платинового анода, имеющиеся данные сильно отличаются друг от друга. Так, в [3, 26] зависимость максимального тока от рН имеет минимум в нейтральной среде, что объясняется понижением концентрации неионизированной формы фенола. Однако в [16] максимальный ток наблюдается при рН 1,2, с ростом рН до 3,2 ток уменьшается, и при дальнейшем возрастании рН остается почти неизменным. В [3, 27] установлено, что величина тока в кислой среде выше, чем в щелочной, в среднем на $\sim 40\%$, в то время как в [28] для такого же интервала рН превышение составило лишь $\sim 3\%$.

Скорость наложения потенциала влияет на величину максимального тока. С ростом v в 2 раза (от 0,62 до 1,24 мВ/с) ток увеличивается, согласно [20, 21], в 1,5—1,7 раза. Это значительно больше, чем можно

Таблица 1

Влияние pH на потенциал полувольты окисления фенола $E_{1/2}$, В
(относительно насыщенного каломельного электрода)

pH 1,2	pH 5,6	pH 7,0	pH 8,5	pH 9,0	Ссылки
0,93	0,66	0,56	0,55	0,45	[20]
—	0,63	—	—	—	[22]
0,92	—	0,60	—	0,45	[23]
1,05	0,70	0,60	0,60	0,46	[26]

было бы ожидать в случае, если бы ток контролировался диффузией (тогда он увеличился бы в $2^{1/2}$ раз). По нашему мнению, вероятнее всего это объясняется снижением роли пассивирующих факторов по мере увеличения v , т. е. уменьшением покрытия поверхности полимерными веществами.

Увеличение температуры (от 20 до 60°C) приводит к возрастанию тока окисления. Температурный коэффициент в водном буферном растворе составляет, согласно [20], 0,4%, а по данным [3, 25] — 1,5—2,0% на градус.

Потенциал полувольты линейно уменьшается с ростом pH до тех пор, пока pH не достигает величины pK фенола, т. е. 9,89. Дальнейшее увеличение pH не вызывает существенного изменения потенциала полувольты [3, 25, 26, 29—31]. Поскольку $E_{1/2}$ окисления фенола не зависит от состава пропиточной массы [15], можно сравнить значения этой величины при различных pH, полученные разными авторами. Как видно из табл. 1, эти данные хорошо согласуются между собой.

Увеличение скорости наложения потенциала приводит к сдвигу $E_{1/2}$ в область положительных потенциалов [20].

Имеются сведения, что на величину $E_{1/2}$ оказывает влияние концентрация фенола. Например, изменение концентрации фенола в 10 раз приводит к сдвигу $E_{1/2}$ при pH 5,2 на 22 мВ [7, 20].

2. Адсорбция

В работе [3] были определены закономерности и рассчитана величина адсорбции фенола на графитовом аноде на единицу видимой поверхности при pH от 1,6 до 9,5. Как видно из рис. 5, с изменением pH величина адсорбции изменяется незначительно.

Сопоставление адсорбционных и потенциодинамических зависи-

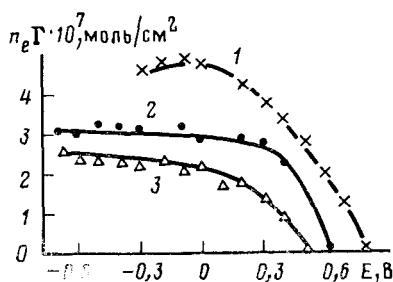


Рис. 5. Зависимость адсорбции фенола (из $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора) на графитовом аноде от потенциала при pH 1,6 (1), 7,5 (2), 9,5 (3) (потенциалы измерены относительно 0,1 н. к. э.) [3]

мостей, полученных на анодах из одного и того же материала, показало, что адсорбция фенола начинает снижаться при потенциале, отвечающем началу его окисления и практически прекращается, когда потенциал достигает величины, соответствующей максимальной скорости окисления. Это справедливо и для графитового, и для платинового анодов [3].

IV. ДИОКСИДНО-СВИНЦОВЫЙ И ЗОЛОТОЙ АНОДЫ

Электрохимическое окисление фенола изучали также на анодах из диоксида свинца [32, 33] и золота [30].

На стационарном и вращающемся анодах из диоксида свинца в присутствии 0,5 М фенола в растворах серной кислоты наблюдается отчетливая анодная волна с максимумом. Торможение анодного процесса объясняют как блокировкой поверхности полимерной пленкой [32], так и адсорбцией кислорода [33]. Отмечается, что в области высоких положительных потенциалов пленка растворяется с одновременным выделением кислорода. Это явление, не наблюдавшееся на платиновом электроде (см. выше с. 30), может свидетельствовать в пользу предположения о различии механизмов окисления фенола на платине и диоксиде свинца.

Для получения воспроизводимых результатов перед снятием каждой анодной кривой поверхность электрода подвергали предварительной обработке — анодной поляризацией при $E = +0,8$ В (относительно н.к.э.) в течение 2—10 мин [32]. Зависимость тока окисления от pH исследовали для 0,5 М раствора фенола в серной кислоте различной концентрации (0,5—5 М H_2SO_4) [32]. При этом наблюдался сдвиг кривых ток — потенциал на ~ 250 мВ при изменении pH на единицу. Эта величина в ~ 4 раза превышает аналогичное значение для платинового и графитового анодов, что подтверждает предположение об изменении механизма окисления фенола на диоксиде свинца.

На золотом аноде в растворе состава $mNa_2SO_4 + nH_2SO_4$ фенол дает отчетливую волну окисления с максимумом. В области pH 1—14 зависимость изменения потенциала полуволны окисления фенола от pH полностью совпадает с зависимостью, полученной для графитового анода [30].

V. МЕХАНИЗМ АНОДНОГО ПРОЦЕССА

Опубликовано значительное количество работ, посвященных изучению механизма окисления фенола. В настоящее время существует два направления во взглядах на механизм первичной электродной реакции [11].

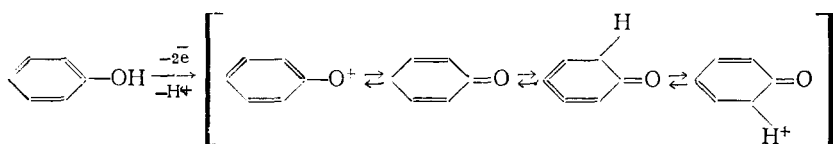
Сторонники первого направления считают, что начальная стадия включает потерю одного электрона и образование феноксильного радикала. Расчет (из зависимости $\lg I/(I_d - I)$, где I — мгновенный ток, I_d — диффузионный ток, от потенциала), показывает, что анодная волна соответствует переносу одного электрона [2]. По-видимому, этот результат относится к концентрации фенола $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ М. Однако из работы [2] неясно, для какого значения pH выполнен расчет. Других доказательств в пользу предположения о диффузионном контроле тока, кроме пропорциональной зависимости тока от концентрации фенола, в работе нет. Однако, как известно, такая зависимость может наблюдаться также для реакций первого порядка, протекающих в кинетической области.

В [1] число переносимых электронов вычисляли также из потенциодинамических кривых с использованием уравнения, связывающего потенциал электрода с диффузионным током. Расчет проводили для раствора с концентрацией фенола $1 \cdot 10^{-4}$ М и pH 10.

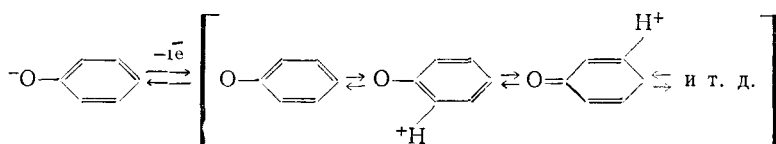
Сторонники второго направления придерживаются мнения о переносе на первой стадии окисления двух электронов и образовании промежуточного продукта [21]. На основании пропорциональной зависимости тока от концентрации фенола сделано заключение о диффузионной природе тока. Данные [21] относятся только к pH 5,2; область используемых концентраций фенола в работе точно не указана.

Авторы работы [11] показали, что стехиометрия процесса окисления фенола зависит от pH раствора. Механизм реакции детально изучен в ацетонитрильном растворе, полученные результаты и выводы проверены в водных буферных растворах. Поведение фенола в ацетонитрильном и водном растворах оказалось идентичным. Ток окисления фенола в

щелочной среде приблизительно в два раза ниже, чем в кислой. Это позволило высказать предположение, что в тех системах, где фенол находится в неионизированном состоянии, имеет место двухэлектронный процесс:



Если фенол полностью ионизирован, происходит одноэлектронный переход:



Более поздние работы подтверждают существование разных взглядов на первичный электродный процесс. В одной из них предполагается, что в электродной реакции участвует один ион водорода и один электрон [26]. В другой работе [28] с помощью уравнения для вращающегося дискового электрода и потенциодинамических зависимостей, полученных на графитовом аноде в буферных растворах (рН 1—12) показано, что в реакции окисления фенола участвует один электрон.

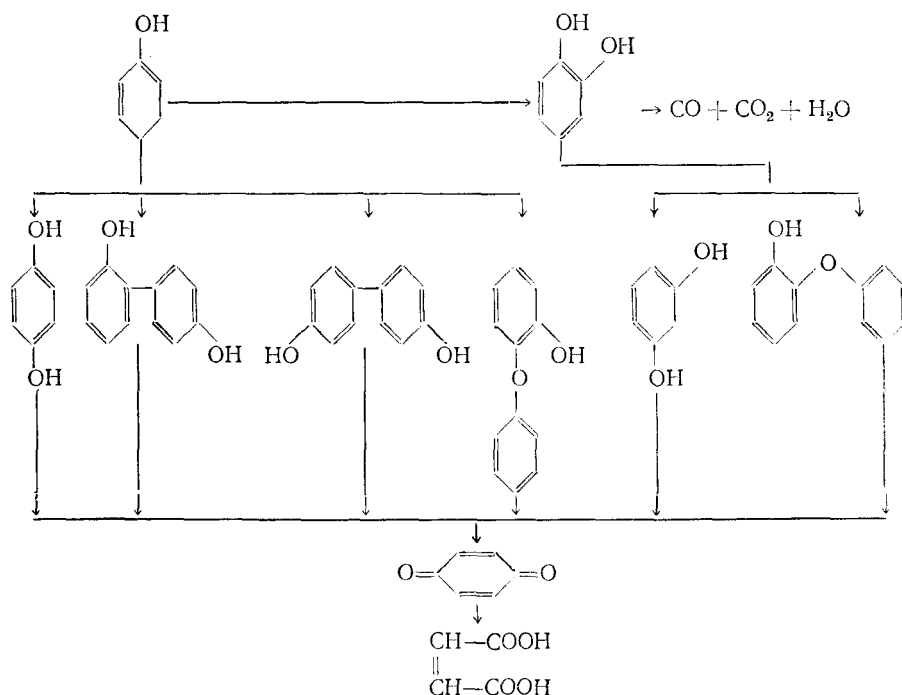
Следует, однако, отметить, что коэффициент диффузии авторы [28] рассчитывали по уравнению Стокса — Эйнштейна. Величина $n=1$ получена при значении коэффициента диффузии фенола $D=0,23 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Приблизительный характер уравнения Стокса — Эйнштейна хорошо известен. Поэтому к величине n , рассчитанной в работе [28], следует подходить с осторожностью. Нужно отметить и другие обстоятельства, внушающие сомнения в правильности расчетов, выполненных в этой работе. Во-первых, известно, что расчеты n и D на основании уравнения для вращающегося дискового электрода можно проводить лишь в диффузионной области. Между тем в [28] измерения были выполнены лишь при одной скорости вращения дискового электрода, что не позволяет проверить, в какой области проводилось исследование. Заключение о том, что измеренный ток определяется скоростью диффузии, сделано только на основании удовлетворительной воспроизводимости произведения $i \cdot \tau^{1/2}$, получаемого из хронопотенциометрических данных для стационарного электрода. Во-вторых, в работе [3] показано, что электрохимическое окисление фенола при концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М в кислых растворах частично ограничивается диффузией, а в щелочном растворе ток определяется только кинетикой процесса. Естественно, что в обоих случаях для расчета величины n уравнение вращающегося дискового электрода неприменимо.

Авторам работы [28] удалось непосредственно обнаружить спектры ЭПР, характерные для феноксильных радикалов, образующихся на первой стадии окисления фенола в кислой, щелочной и нейтральных средах.

Механизм, предложенный в [21], включает перенос одного электрона и одного протона в потенциал-определяющей стадии и образование радикала PhO[•]. В то же время работами [7, 8, 29] подтверждается зависимость стехиометрии реакции окисления от рН раствора, обнаруженная в [11].

Согласно [34—36], после первой стадии окисления фенола образуются нестабильные продукты, которые вступают в последующие химические реакции. Природа этих промежуточных соединений не обсуждалась, но о ней можно судить на основании анализа конечных продуктов электролиза. Установлено, что электрохимическое окисление фенола —

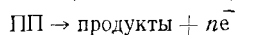
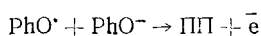
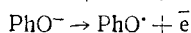
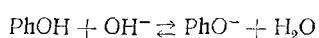
многостадийный процесс, который можно изобразить следующей схемой [34—36]:



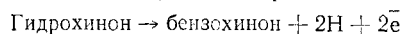
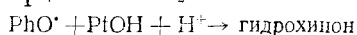
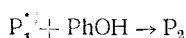
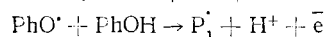
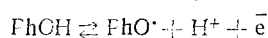
Образование гидрохинона и n,n' -бифенола доказано методом циклической вольтамперометрии в 25%-ном растворе ацетона в буферном растворе Бриттона—Робинсона при скорости наложения потенциала 8,33 В/мин [35]. Этим же методом при окислении фенола в 0,05 М растворе HCl (при pH 1,3, $v=0,1$ В/с, $c_{\text{ф}}=1 \cdot 10^{-3}$ М) обнаружено образование пяти продуктов реакции: o -, n - и n,n' -бифенола, гидрохинона, пирокатехина и гидроксигидрохинона [29]. Показано, что все продукты образуются в результате димеризации фенокисильных радикалов, получаемых в первичном одноэлектронном акте.

Авторы работ [6, 8] предложили следующий механизм полного окисления фенола на платиновом аноде в кислой и щелочной средах:

В щелочной среде



В кислой среде



Здесь P_1 , P_2 —соответственно димеры и тримеры, ПП—промежуточные продукты.

Определение общего числа электронов, участвующих в глубоком окислении фенола в разных условиях, выполнено в ряде работ. Изучение адсорбции фенола на платиновом аноде (см. гл. II) при потенциалах ниже начала окисления показало [13], что фенол затрудняет адсорбцию кислорода при наложении анодного импульса и адсорбцию водорода при наложении катодного импульса. Исходя из этих данных, а также учитывая, что фенол дает отчетливую волну окисления при положительных потенциалах, авторы предположили присутствие на поверхности электрода хемосорбированных частиц одного типа, для окисления которых требуется $4 \pm 0,5$ электрона. Такое количество электронов определяется тем, что фенол окисляется до CO_2 , и в этом случае на каждый адсорбционный центр переходит 4,6 электрона. Поскольку адсорбция фенола не

сопровождается ни дегидрированием, ни переходом электронов, авторы предположили, что она осуществляется в результате размыкания двойных связей в бензольном кольце и образования шести связей Pt—C. По-видимому, в данном случае плоскость ароматического кольца должна быть расположена параллельно поверхности электрода. В то же время авторы работ [8, 37], являющиеся сторонниками радикального механизма, предполагают, что феноксильный радикал адсорбируется через атом кислорода, так что плоскость ароматического кольца расположена скорее под углом к поверхности, чем параллельно ей.

Предполагается, что общее число электронов, принимающих участие в окислении одной молекулы фенола, изменяется в зависимости от скорости наложения потенциала от 3 (при $v < 1$ В/с) до 1,5 (при $v > 5$ В/с) [25]. В работе [25] путем расчета с помощью теоретического уравнения для предельного диффузионного тока также найдено $n=3$. Концентрация фенола составляла при этом 10^{-6} — 10^{-7} М, и зависимость предельного тока от концентрации фенола была линейной при скорости движения раствора относительно электрода менее $1 \cdot 10^{-4}$ л/с.

В ряде работ исследовано влияние скорости вращения электрода (или скорости движения раствора) на максимальный ток окисления фенола. Показано, что в щелочной среде при увеличении скорости вращения платиновой проволоки до 1000 об/мин максимальный ток закономерно возрастает [1]. Однако известно, что наиболее надежные основные кинетические характеристики можно получить с помощью вращающегося дискового электрода. Поэтому в работе [3] проведено детальное исследование влияния скорости вращения электрода на величину тока окисления фенола на платиновом и графитовом дисковых электродах при различных рН раствора. Для расчета порядка реакции применяли графический метод [38]. Используя величину истинного кинетического тока и зависимость тока окисления от скорости вращения электрода, авторы [3] нашли, что в кислой и нейтральной средах окисление фенола (при $c_{\text{ф}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М) формально подчиняется уравнению первого порядка. В щелочной среде (насыщенный раствор боратного буфера, рН 9,5) при увеличении скорости вращения платинового электрода от 160 до 4000 об/мин величина максимального тока окисления фенола остается постоянной, что формально свидетельствует о нулевом порядке реакции. Последнее обстоятельство авторы [3] связывают с образованием на электроде прочно адсорбированной полимерной пленки.

В работе [8] обнаружена зависимость порядка реакции P от исходной концентрации фенола в растворе. Величины $P = (\partial \lg i / \partial \lg c_{\text{ф}})_e$ были найдены экспериментально для различных концентраций в водных щелочных (1 N раствор NaOH) растворах фенола. Показано, что порядок реакции при $c_{\text{ф}} = 0,1$ — $0,5$ М равен двум, а при более низких концентрациях приближается к единице, что не согласуется с данными [3].

Высокие порядки реакции получены в работе [5]. Расчет порядка реакции, протекающей на гладком платиновом электроде, по уравнению $i = kc_{\text{ф}}^P$, где $P = 2,8$ — $3,0$, показал, что P практически не зависит от потенциала. Аномально высокие порядки реакции авторы [5] связывают с аномальными адсорбционными свойствами фенола при достаточно высоких концентрациях в растворе (от 0,4 до 2 М). Кроме того, отмечено, что в отличие от изотерм, получаемых при потенциалах, при которых окисление фенола еще не происходит, изотермы адсорбции в области потенциалов окисления имеют сложный характер. Степень заполнения поверхности сначала медленно возрастает с увеличением концентрации фенола в соответствии с изотермой Темкина. Однако после достижения некоторого критического значения концентрации фенола ($\sim 0,4$ М) поверхность быстро заполняется хемосорбированными частицами и наклон изотермы резко изменяется. Предполагается, что причиной такого эффекта является поверхностная конденсация или гетерогенная полимеризация молекул фенола.

С нашей точки зрения, подобное объяснение находится в противоречии с известными электрохимическими свойствами фенола. В частности,

в области концентраций, применявшихся в работе [5], даже визуально можно наблюдать полимерные слои на поверхности анода. Поэтому в действительности изотерма, видимо, соответствует адсорбции не молекул фенола или их фрагментов, а полимерного продукта. Тогда точка перелома отвечает концентрации, при которой полимеризация проявляется особенно интенсивно.

Расхождение в рассчитанных величинах порядка реакции, вероятно, связано с тем, что все авторы измеряли не истинный ток окисления фенола, а ток, искаженный адсорбцией продуктов неполного окисления. Поэтому указанные выше порядки реакции скорее всего представляют собой формальные величины и, следовательно, не обязательно отражают реальный механизм процесса.

Максимальный ток окисления фенола на графитовом аноде в буферном растворе с pH 4,0 при $c_{\text{ф}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М пропорционален скорости движения раствора u в степени 3/4 ($u = 2,1\text{—}10,5 \cdot 10^{-5}$ л/с) [39]. При увеличении концентрации фенола наблюдается отклонение от этой зависимости, что также объясняется покрытием поверхности анода продуктами реакции.

В [5] рассмотрен вопрос о возможной медленной стадии процесса окисления фенола. Прямое измерение скорости адсорбции фенола показало, что она значительно превышает скорость электрохимического окисления и, следовательно, не может быть замедленной стадией.

Как показано выше (гл. II) потенциал полуволны окисления фенола по мере увеличения pH до 9,0 сдвигается в сторону более отрицательных значений на ~ 60 мВ при изменении pH на единицу. Это позволило предположить, что медленной стадией окисления фенола в 0,1 N растворе H_2SO_4 на платине является взаимодействие $\text{OH}^-_{\text{адс}}$ с хемосорбированной органической частицей [5].

Механизм окисления фенола на аноде из диоксида свинца иной, чем на платине и графите. Было замечено, что потенциал окисления фенола близок к потенциалу образования диоксида свинца в этих растворах [32]. Это наблюдение послужило основой для новой схемы механизма окисления фенола на электродах из диоксида свинца, в соответствии с которой потенциал-определяющей стадией является химическое окисление фенола диоксидом свинца. Последний регенерируется в электрохимическом процессе, что требует переноса четырех электронов [33].

VI. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Рассмотрим влияние групп OH , CH_3 , NO_2 , NH_2 , Cl , C_6H_5 , COOH , C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, замещающих атомы водорода в бензольном кольце, на основные вольтамперные характеристики окисления фенола.

1. Платиновый анод

Влияние гидроксильной группы в *m*-, *o*- и *p*-положениях бензольного кольца фенола на ток окисления в кислой и щелочной водных средах исследовано в работе [12]. В этой работе, как отмечалось ранее (см. гл. II), в кислой среде (1 М раствор HClO_4) заметного окисления фенола не наблюдается. Аналогичным образом ведет себя резорцин (1,3-диоксibenзол). Однако введение гидроксильной группы в *o*- и *p*-положения приводит к тому, что соответствующие фенолы—катехин и гидрохинон—легко окисляются. Обратимое окисление гидрохинона, протекающее с весьма большой скоростью, хорошо известно [40]. По-видимому, пирокатехин также окисляется обратимо. В щелочной среде (1 М раствор KOH) все три замещенных фенола окисляются, давая на вольтамперной зависимости максимумы. Максимальные токи окисления уменьшаются в ряду: гидрохинон > катехин > резорцин.

Как указывалось ранее (см. гл. II) появление максимума на вольтамперной кривой зависит не только от исходной концентрации соответствующего фенола, но и от pH среды. Иллюстрацией этого положения слу-

жит окисление гидрохинона в сильноокислой среде (1 М HClO_4) [12]: анодная волна с максимумом появляется только при концентрации фенола $\geq 0,2$ М, а при увеличении рН до 3,0 эта концентрация снижается до 0,1 М. Следует также отметить, что при электрохимическом окислении резорцина на поверхности анода образуется нерастворимый полимерный продукт, как и в случае фенола [12].

Максимальный ток окисления резорцина возрастает с ростом рН, но значительно меньше, чем при окислении фенола. При изменении рН от 12,0 до 13,7 возрастание максимального тока окисления резорцина в ~ 100 раз меньше, чем в случае фенола [12].

Введение двух гидроксильных групп в молекулу фенола в положения 2,3 и 2,4 делает возможным окисление образующихся соединений в кислой среде, причем максимальный ток окисления 2,4-диоксифенола примерно на 30% ниже, чем 2,3-аналога. В отличие от них, 3,5-диоксифенол, как и исходный фенол, в кислой среде заметно не окисляется; однако он хорошо окисляется в щелочной среде, причем величина максимального тока этого процесса ниже, чем при окислении фенола, на $\sim 70\%$ [12]. Заместитель $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ несколько снижает величину максимального тока окисления замещенного фенола, причем понижение тока прослеживается при изменении положения заместителя в ряду: *мета* > *орто* > *пара* [2]. Считают [2], что при концентрации соответствующих фенолов $1 \cdot 10^{-5}$ М ток ограничен диффузией. Этому не противоречит обнаруженная на опыте независимость тока от рН. Однако кривую с максимумом, типичную для диффузионных токов на стационарном электроде, авторы [2] не получили.

2. Графитовый анод

Судя по опубликованным данным, все замещенные фенолы, которые будут рассмотрены ниже, окисляются на аноде и дают на вольтамперной кривой одну волну. Исключение составляют 2,6-*трет*-бутилфенол и 6-*трет*-бутил-2,4-диметилфенол, которые дают многоволновые кривые. Появление максимума на анодных кривых замещенных фенолов авторы [22] связывают с величиной $E_{1/2}$: если этот потенциал ниже 0,48, возможно появление максимума. Характер тока при этом не рассматривается. Однако, как следует из анализа литературных данных, на потенциодинамических кривых окисления многих замещенных фенолов, имеющих $E_{1/2} < 0,48$ В (относительно нас. к. э.) при другом, чем в [22] значении рН фоновое электролита, обнаруживается максимум [23, 26, 27].

Влияние в *м*-, *о*- и *п*-положениях на величину тока окисления фенолов на графитовом аноде в водной среде рассмотрено в ряде работ [20, 21, 23, 26, 27, 41]. Почазано, что резорцин, катехин и гидрохинон легко окисляются в широком диапазоне рН (1—9). При концентрации катехина $1 \cdot 10^{-3}$ М на потенциодинамической кривой наблюдается четкий предельный ток, но с ростом концентрации до $1,5 \cdot 10^{-3}$ М и выше появляется максимум [41].

Данные относительно появления максимума на вольтамперной зависимости для резорцина и гидрохинона противоречивы. Имеются сведения о наличии четкого предельного тока окисления резорцина при его концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М [21] и о появлении максимума при концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ М [26]. В то же время имеется сообщение о наличии четкого предельного тока при концентрации резорцина $1 \cdot 10^{-3}$ М [41]. Подобные противоречия имеются и в случае гидрохинона. В одинаковых условиях и при равных концентрациях гидрохинона ($(1,5-0,3) \cdot 10^{-3}$ М) в работах [20, 27, 41] максимум наблюдался, а в [26] отсутствовал вследствие либо плохой адсорбируемости, либо растворения продуктов окисления.

Из табл. 2 видно, что приводимые в разных источниках величины максимальной плотности тока окисления замещенных фенолов и исходного фенола сильно отличаются друг от друга.

В области рН 4—8 максимальный ток окисления гидрохинона практически не изменяется. Зависимость тока окисления от рН для резорци-

Влияние гидроксильной группы на максимальную плотность тока окисления фенолов (рН 5,0)

Соединение	$i_{\text{max}} \cdot 10^3$, А/см ² ·моль	Условия	v , мВ/с	Ссылки
Фенол	65	ст. *	—	[20]
»	114	дин. **	1,24	[21]
Гидрохинон	89	ст.	—	[20]
»	114	дин.	1,24	[21]
»	75	ст.	8,3	[27]
»	81	ст.	3,3	[30]
Резорцин	207	дин.	1,24	[21]
»	100	ст.	8,3	[27]
»	64	ст.	3,3	[30]
Пирокатехин	168	дин.	1,24	[21]
»	79	ст.	8,3	[27]
»	58	ст.	3,3	[30]

* Стационарные условия.

** Динамические условия.

на исследована только в [22], поэтому отсутствует возможность проверить эти данные сравнением с другими результатами.

В работах [20, 21, 23] авторы без доказательств предполагают, что токи окисления дигидроароматических соединений ($c \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ М) имеют диффузионную природу. То обстоятельство, что повышение скорости поляризации увеличивает максимальный ток [20], нельзя считать однозначным доказательством диффузионной природы тока, так как это может быть связано с уменьшением адсорбции продуктов реакции. Ток окисления пирокатехина и резорцина в слабокислой среде приблизительно в два раза выше, чем фенола [21]. На этом основании сделан вывод, что для их окисления требуется в два раза больше электронов, чем для окисления фенола. Однако при подщелачивании раствора до рН 8,5 величины максимальных токов окисления фенола, гидрохинона, резорцина и пирокатехина практически выравниваются (с точностью $\pm 3\%$) [23], что может свидетельствовать об одинаковом механизме процессов.

Приблизительный расчет числа электронов, участвующих в первичном электродном процессе окисления гидрохинона, выполнен [20] на основании соответствующих потенциодинамических кривых по формуле $E_d - E_{1/2} = 0,55n$. Отмечается, что скорость наложения потенциала влияет на величину n : например, увеличение v в 2 раза вызывает уменьшение n на единицу.

Поведение тригидроксibenзолов рассмотрим на примере пирогаллола. При концентрации этого соединения $2,5 \cdot 10^{-4}$ М в нейтральной среде наблюдается волна окисления с четким максимумом; максимальная величина тока на $\sim 30\%$ ниже, чем в случае фенола [23].

Несколько работ посвящено изучению влияния, которое оказывает введение одной метильной группы в *o*-, *m*- и *p*-положения бензольного кольца фенола на ток окисления [21—23, 26]. В водных буферных растворах при концентрации крезолов $2,5 \cdot 10^{-4}$ М и рН от 4 до 11 наблюдается волна окисления с максимумом. В табл. 3 приведены значения максимальных токов окисления указанных соединений. Как видно, данные разных источников сильно отличаются.

Достаточно полное представление о зависимости максимальных токов окисления *o*- и *p*-крезолов от рН можно получить из рис. 6 (кривые 1 и 2) [26].

Диметилзамещенные производные, а именно 2,4-, 2,6- и 3,4-диметилфенолы, хорошо окисляются, при этом наблюдаются отчетливые анодные волны с максимумами [22, 26]. Введение двух метильных групп уменьшает максимальный ток окисления по сравнению с фенолом в среднем на 20—30% [22, 26]. Исключение составляет 3,5-диметилфенол, на волне окисления которого нет максимума, а высота волны не намного

Влияние положения заместителя CH_3^- на максимальную плотность тока окисления фенолов (рН 5,6)

Соединение	Условия *	$i_{\text{max}} \cdot 10^6$, А/см ²	Ссылки	Соединение	Условия *	$i_{\text{max}} \cdot 10^6$, А/см ²	Ссылки
Фенол	ст.	19,0	[21]	о-Крезол	ст.	10,7	[22]
»	ст.	11,6	[22]	»	ст.	38,0	[23]
»	ст.	45,8	[23]	»	дин.	16,0	[26]
»	дин.	14,0	[26]	п-Крезол	ст.	9,8	[21]
м-Крезол	ст.	13,6	[22]	»	ст.	9,6	[22]
»	ст.	37,0	[23]	»	ст.	32,4	[23]
о-Крезол	ст.	14,0	[21]	»	дин.	9,0	[26]

* Обозначения см. споску к табл. 2.

(на ~5%) превышает ток окисления фенола [26]. Зависимость максимального тока окисления от рН для 2,6-диметилфенола показана на рис. 6 (кривая 3) [26].

Поведение фенола при введении в бензольное кольцо трех метильных групп исследовано на примере 2,4,6-триметилфенола. Отмечено отсутствие максимума на волне окисления его в фосфатном (рН 7,0), ацетатном (рН 4,6) и водно-спиртовом буферных растворах. Ток окисления 2,4,6-триметилфенола в области рН 4—12 почти в 2 раза превышает максимальный ток окисления фенола (рис. 6, кривая 4) [26].

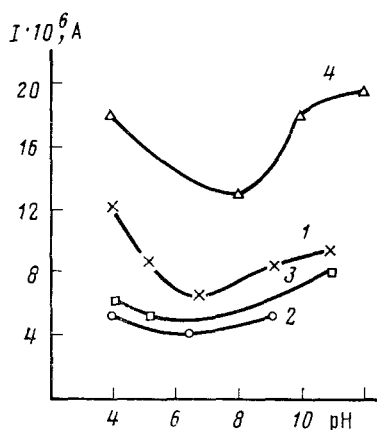


Рис. 6. Зависимость максимальных токов окисления $4 \cdot 10^{-4}$ М растворов о-крезола (1), п-крезола (2), 2,6-диметилфенола (3) и 2,4,6-триметилфенола (4) от рН [26]

Введение одной нитрогруппы в бензольное кольцо фенола приводит при рН 8,5 к снижению максимального тока окисления фенола [23, 26]. Однако данные о том, насколько велико это снижение, очень разноречивы. По одним данным [27] оно составляет при рН 8,5 в среднем ~90%, а по другим [23] всего ~13%. Такие же различия в данных сохраняются и при других значениях рН. Например, в [22] указано, что при рН 5,6 максимальный ток окисления п-нитрофенола больше, чем фенола, а в [26] при том же значении рН наблюдали обратное соотношение.

При окислении м- и о-аминофенолов наблюдается одноэлектронная, а п-аминофенола — двухэлектронная волна с максимумом [23, 27, 31]. Введение аминогрупп в м-положение увеличивает ток окисления в среднем на 6%, а орто-заместитель снижает ток окисления на ~19% [23].

Вопрос о механизме электрохимического окисления аминофенолов рассмотрен в [31]. Характер зависимости $E_{1/2}$ от рН, анализ значений максимальных токов, параметров $E_{1/2}/\Delta \text{pH}$ и $\Delta E/\Delta \lg i/(i_n - i)$ дали основание предположить, что наблюдаемые волны окисления на графитовом аноде характеризуют окисление фенольной группы OH , а группа NH_2 играет роль электрохимически инертного заместителя.

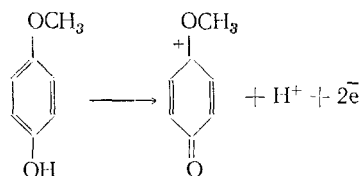
По данным [23] на потенциодинамических кривых окисления монохлорфенолов имеется волна окисления с максимумом (рН 5,6), а по данным [22] — без максимума (рН 8,5). Вероятно, это различие связано с изменением рН раствора. При рН 5,6 максимальный ток окисления *n*- и *o*-хлорфенолов меньше, чем исходного фенола, примерно на 15 и 13% соответственно, а у *m*-хлорфенола он больше на ~4% [22]. При рН 8,5 максимальный ток окисления *n*-хлорфенола на ~2% ниже, чем фенола [23].

На потенциодинамической кривой окисления 2,5-дихлорфенола при рН 5,6 и концентрации $2,5 \cdot 10^{-4}$ М наблюдается одна волна окисления без максимума, а максимальный ток окисления по сравнению с фенолом ниже на ~30% [22].

Максимальный ток окисления *n*- и *o*-фенилфенолов сильно колеблется при изменении рН: в боратном буферном растворе (рН 8,5) он на 6—8% выше, а в слабокислой среде (рН 5,6) на 30—34% ниже, чем в случае незамещенного фенола [22]. Введение двух фенильных заместителей в положениях 2 и 4 снижает максимальный ток окисления фенола на ~31% (рН 5,6) [22].

Фенол с группой COOH в *o*-положении (салициловая кислота) в щелочной среде (рН 8,5) имеет максимальный ток окисления ниже, чем незамещенный фенол, на ~31%, а в слабокислой среде их максимальные токи практически совпадают [22, 23]. При рН 5,6 *o*- и *n*-этилфенолы характеризуются максимальным током окисления, который на 20—24%, а *m*-этилфенол — всего на ~1,2%, ниже, чем для незамещенного фенола [20, 22].

Все монозамещенные метоксифенолы в слабокислой среде имеют ток окисления в среднем на 8% выше максимального тока окисления исходного фенола [22]. Исследовано электрохимическое поведение *o*-метоксифенола в кислой среде (0,1 М раствор HClO_4) [42]. На циклической вольтамперограмме наблюдались две следующие друг за другом пары волн, соответствующие промежуточным продуктам окисления: 3,3'-диметоксидифенохинону и 3,3'-диметокси-4,4'-бифенолу, *o*-хинону и катехину. На вольтамперограмме *n*-метоксифенола ($1,13 \cdot 10^{-3}$ М) в 2,037 М растворе H_2SO_4 имеется волна окисления с максимумом, которая соответствует двухэлектронному процессу [43]:



Введение двух OCH_3 -групп в положения 2,6 бензольного кольца приводит (при рН 5,6) к некоторому уменьшению максимального тока (на 27%). Если в *n*-крезол ввести OCH_3 -группу в положение 2, то ток окисления возрастает на ~10% [22]. В работе [22] исследовано также влияние этоксизаместителей на ток окисления соответствующих фенолов; найдено, что *o*-заместитель увеличивает на ~7%, а *n*- и *m*-заместители соответственно снижают на ~2% (это находится в пределах точности измерения) и ~19% максимальный ток окисления замещенного фенола.

При электрохимическом окислении *n*- и *o*-трет-бутилфенолов в области рН 5,6—8,5 и низкой концентрации ($\sim 10^{-4}$ М) наблюдается отчетливая анодная волна. Скорость окисления этих соединений ниже скорости окисления фенола соответственно на ~35 и ~55% [22, 23].

Введение в оксибензол двух и более групп $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ приводит к возникновению на вольтамперной кривой в водных буферных растворах максимума, примером чего служит окисление 2,6-ди- и 2,4,6-три-трет-бутилфенолов [23]. Ток окисления в этом случае падает (на ~60%). Однако имеется сообщение о том, что 2,4,6-три-трет-бутилфенол дает анодную кривую с хорошо выраженным предельным током, величина которого не зависит от рН [44], что противоречит данным [23].

Окисление 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в концентрации $1,11 \cdot 10^{-3}$ М в водно-этанольном растворе (с рН от 0 до 10) на аноде из стеклоуглерода изучено методом циклической вольтамперометрии [45]. В кислой среде наблюдалась волна с максимумом, в щелочной среде — две волны с максимумами.

При дополнительном введении в бензольное кольцо *о*- и *п*-крезолов третичного бутила максимальный ток окисления снижается в водных буферных растворах в ~ 2 раза [22].

О появлении сразу трех волн без максимумов при окислении 6-*трет*-бутил-2,4-диметилфенола в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М в водном буферном растворе с рН 5,6 сообщается в [20]. При подкислении фонового раствора (до рН 1,2) вторая волна исчезает, а подщелачивание (до рН 10) приводит к исчезновению и третьей волны. При увеличении скорости наложения потенциала в 2 раза (от 0,62 до 1,24 мВ/с) предельный ток окисления при рН 10 возрастает на 40—50%, как и в случае незамещенного фенола. При увеличении температуры на один градус в области от 20 до 30° (при рН 5,6) максимальный ток трех наблюдаемых волн увеличивается на 0,8; 2,7 и 5,2%. Температурные коэффициенты максимального тока первых двух волн соответствуют возможности диффузионного контроля окисления.

ВИИ. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Как показано выше, анодное окисление фенола протекает достаточно легко. В связи с этим наметилось важное практическое применение этого процесса для очистки фенолсодержащих сточных вод. При решении этой проблемы отмечаются такие преимущества электрохимического метода как эффективность, надежность, экономичность, а также компактность электролизеров и легкость автоматизации [47, 48]. Предварительные подсчеты показывают, что при удачном решении этой проблемы стоимость удаления фенола из 1 м³ воды электрохимическим окислением в ~ 2 раза меньше стоимости очистки воды озонированием и в ~ 5 раз — адсорбцией активированным углем [49]. Указанные достоинства электрохимического метода привлекли к нему внимание большого количества исследователей, о чем свидетельствуют многочисленные публикации в этой области.

Основная часть работ выполнена с графитовыми анодами. Согласно обзору [50], большая часть работ по электрохимической очистке сточных вод, содержащих фенол, посвящена изучению окисления фенола в растворах, содержащих ионы хлора. Оптимальные условия окисления следующие: щелочная среда (рН 9—11), $i = (4—8) \cdot 10^{-2}$ А/см², $c_{\text{Cl}} \sim 10\%$ при исходном содержании фенола в сточных водах не выше 0,5 г/л. Расход электроэнергии на окисление 1 г фенола с использованием электрохимически генерируемого гипохлорита соответствующего металла составляет 0,03—0,09 кВт·ч.

Немаловажное значение для эффективного проведения процесса электрохимического окисления фенола имеет конструкция электролизера. Обычно используют электролизеры без диафрагмы ящичного и фильтр-прессного типов. Предпочтительнее использовать последние, так как они позволяют максимально развить электродную поверхность в данном объеме за счет уменьшения межэлектродного зазора и сокращения мертвого пространства.

Опубликовано сообщение [51] об очистке заводских сточных вод, содержащих 2,5 г/л фенола, 201 г/л хлористого натрия и 4,6 г/л едкого натра на установке, состоящей из шести ванн типа БГК-12, соединенных последовательно. Однако, по мнению авторов работы [49], эта очистка производилась не в оптимальных условиях.

Имеются также сведения об использовании для электрохимической очистки фенолсодержащих вод электролизера с насыщенным анодом из углеграфитовых материалов [52]. Сточную воду пропускали через пред-

варительно поляризованный насыпной анод, что позволило предотвратить забивку пор фенолом и продуктами окисления.

Промышленные сточные воды, как правило, содержат несколько соединений органического и минерального происхождения; поэтому необходим индивидуальный подход к очистке каждого стока. Кроме этого, не всегда режимы очистки, отработанные на искусственных растворах, пригодны для очистки реальных сточных вод. В работе [53] проведено сравнение скорости окисления фенола в искусственно приготовленном растворе и в промышленной надсмольной воде. Показано, что скорость окисления фенола в надсмольной воде близка к скорости окисления фенола в искусственном растворе, однако при добавлении в оба раствора ионов хлора в одинаковом количестве скорость окисления фенола в промышленной воде растет медленнее, чем в искусственно приготовленной.

Рассмотрим примеры очистки промышленных фенолсодержащих сточных вод в электролизерах с нерастворимыми анодами. В работе [54] при электролизе отходов коксохимического производства наблюдали одновременное удаление масла (на 96%) электрофлотацией, фенола (на 30—40%) и цианидов (на 100%) электрохимическим окислением. Обработку воды проводили с помощью лабораторного электролизера с горизонтально расположенным катодом, под которым помещались вертикально расположенные графитовые аноды. Режим работы электролизера следующий: $i=0,01$ А/см², $\tau=40$ мин, $t=60—70^{\circ}\text{C}$. По предварительным подсчетам, стоимость очистки 1 м³ сточной воды составила 10—12 копеек [54]. Следует отметить низкую степень очистки воды от фенола, вероятно, вследствие конструктивных недостатков электролизера.

В сточных водах Херсонского нефтеперерабатывающего завода электролизом удалось одновременно снизить концентрацию углеводородов нефти с 0,29 до 0,016 г/л, фенолов с $2 \cdot 10^{-3}$ до $6,5 \cdot 10^{-4}$ г/л, поверхностно-активных веществ с $1,8 \cdot 10^{-2}$ до $6,1 \cdot 10^{-3}$ г/л и неорганических веществ с 5,5 до 3,8 г/л [55]. Опыты проводили в лабораторном электролизере с вертикально расположенными графитовым анодом и цинковым катодом в статическом режиме: $i=8,5 \cdot 10^{-2}$ А/см², $\tau=40$ мин, $t=40^{\circ}\text{C}$. В работе [55] не указан солевой состав очищаемого стока, площадь анода и его конструкция, но, судя по приведенному рисунку, анод представляет собой стержень, расположенный в круглой колбе и находящийся на сравнительно большом расстоянии от аналогичного стержня-катада. По нашему мнению, такая конструкция электролизера практически не пригодна для проведения электрохимической очистки сточных вод.

В [53] сообщается об очистке надсмольных вод в электролизере с графитовым цилиндрическим анодом; при $i=0,2$ А/см², $c_{\text{Cl}}=40$ г/л, $t=60^{\circ}\text{C}$ за 1 ч работы электролизера концентрация фенола снижалась с 5,2 до 0,75 г/л, т. е. на 85%. Однако при таких высоких концентрациях фенола целесообразнее использовать регенеративные способы очистки.

Изучено электрохимическое окисление фенолов, цианидов и роданидов в сточных водах обогатительной фабрики Зырянского свинцово-цинкового комбината [56]. Опыты проводили в электролитической ванне без диафрагмы с анодами из графитированного угля. Перед электролизом в очищаемую воду вводили хлористый натрий; очистку осуществляли при $i=0,35 \cdot 10^{-2}—0,80 \cdot 10^{-2}$ А/см² и $t=20^{\circ}\text{C}$. Исследованная в [56] сточная вода характеризовалась очень низкой исходной концентрацией фенолов, которая в процессе очистки уменьшилась всего на ~30%.

Предложено [53] очищать сточные воды, содержащие фенолы, тиосульфаты, тиоцианаты и хлориды, пропуская их сверху вниз через вертикальный цилиндрический электролизер с платиновым пластинчатым анодом и железным катодом в виде сетки. Электролиз проводили при $i=0,8—0,12$ А/см², продолжительность обработки составляла от 5 до 8 ч. В этих условиях биологическое потребление кислорода (БПК) сточных вод снижалось на 95%. Однако необходимость применения платины в качестве материала анода существенно удорожает процесс.

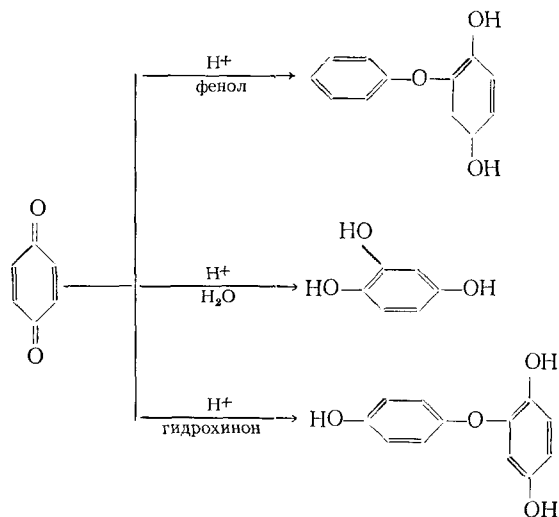
В работе [56] исследовано обезвреживание сточных вод коксохимического завода электролизом при $i=0,7—1,0$ А/см²; за 5 ч электрообра-

ботки концентрация фенола снизилась с 1,25 г/л ($1,3 \cdot 10^{-2}$ М) до 0,07 г/л ($7,4 \cdot 10^{-4}$ М). Расход электроэнергии составил 165 кВт·ч/м³. Следует отметить, что процесс проводили при pH < 7,0, т. е. для окисления фенола через гипохлорит условия были не оптимальные.

Описан электрохимический способ деструкции фенола электролизом на анодах с активным покрытием из магнетита [57]. Сточная вода, содержащая 0,5 г/л фенола и имеющая равное 0,229 г/л химическое потребление кислорода (ХПК), подвергалась электролизу при pH 7, $i = 1,5 \cdot 10^{-2}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}$ А/см². За 2—5 мин электрообработки эффект очистки по фенолам достиг 95%, по ХПК 77,8%; расход электроэнергии составил 37 кВт·ч/м³. Следует отметить, что применение магнетитового анода не технологично — он хрупок и имеет относительно большое электрическое сопротивление.

В связи с большими потребностями в гидрохиноне и алкилгидрохинонах, в частности, для фотокинопромышленности, представляет большой практический интерес способ их получения путем окисления соответствующих фенолов. Такие попытки делались уже давно [58—62], однако целевое вещество получалось загрязненным и с небольшим выходом. Течение процесса окисления и состав продуктов реакции в значительной степени зависят от концентрации фенола, температуры электролита, величины pH раствора и других параметров. В зависимости от условий электролиза образуется ряд соединений, часть из которых могут оказаться полезными.

В идеальных условиях на аноде образуется хинон, который, восстанавливаясь на катоде, полностью переходит в гидрохинон. В действительности наряду с целевым веществом образуются продукты раскрытия цикла (щавелевая и малеиновая кислоты), а также соединения, получающиеся при полной деструкции фенола — двуокись и окись углерода. В значительном количестве получают и смолообразные вещества, по-видимому, за счет вторичных реакций [63, 64]. Такими реакциями могут быть взаимодействия *n*-бензохинона с фенолом, которое в присутствии ионов водорода ведет к образованию феноксигидрохинона; в аналогичных условиях взаимодействие *n*-бензохинона с гидрохиноном дает гидроксифеноксигидрохинон. Взаимодействие *n*-бензохинона с водой в кислой среде приводит к образованию гидроксигидрохинона.



Упомянутые выше побочные реакции не только снижают выход фенола по току и по веществу, но и затрудняют выделение и очистку целевого соединения.

Значительного сокращения количества образующихся побочных продуктов удастся достигнуть при проведении электролиза водных раство-

ров серной кислоты (концентрация кислоты 1—5 масс. %) в диафрагменном электролизере с добавкой фенола в концентрации 0,5—4,0 масс. % [64, 65]. В процессе электролиза поддерживали $\text{pH} < 4,0$, потенциал анода составлял 0,9 В (отн. нас. к. э.), потенциал катода был $< -0,4$ В, $i = 0,2\text{—}0,4$ А/см², $t = 50\text{—}60^\circ\text{C}$. При этих условиях выход гидрохинона по веществу был равен $\sim 50\%$, а по току $\sim 85\%$ [64]. Подробно описана также установка, позволяющая выделить из реакционной смеси достаточно чистый *n*-бензохинон. Если использовать оптимальные для получения *n*-бензохинона условия, выход алкилзамещенных хинонов по веществу составит лишь 20%.

В [66] показано, что в ацетонитрильных растворах диметилфенол окисляется в диметилхинон. Однако попытки восстановить это вещество до соответствующего гидрохинона дали неудовлетворительные результаты. С хорошими выходами алкилгидрохиноны, имеющие общую формулу $\text{C}_6\text{H}_{(6-x)}\text{R}_x\text{O}_2$ (где R — алкильный радикал, содержащий до четырех атомов углерода, а значение x составляет от 1 до 3), могут быть получены путем окисления соответствующих фенолов [66].

В работе [66] электрохимическое окисление 2-метил-, 2,6-диметил-, 2,3,6-триметил- и 2,3,5-триметилфенолов проводили в электролизере с катионообменной диафрагмой. Анод был изготовлен из двуокиси свинца; в качестве анолита использовали водно-ацетоновую смесь (в отношении 1 : 1), содержащую 0,5 М серной кислоты; катод был свинцовый; католитом служил 0,5 М раствор серной кислоты в воде; $i = 0,12\text{—}0,15$ А/см². При этих условиях выход 2,6-диметил-*n*-бензохинона по веществу составил 86%, по току — 55%. После окончания реакции анолит переводили в катодное пространство и хинон восстанавливали до гидрохинона; выход 2,6-диметилгидрохинона (чистоты 90%) на прореагировавший фенол был равен 65%. С близкими выходами получали и другие алкилгидрохиноны [66]. Такой процесс открывает возможность получения гидрохинона также из сточных вод, содержащих фенол в достаточно высокой концентрации.

* * *

Таким образом, к настоящему времени на основе большого экспериментального материала по электрохимическому окислению фенола подробно изучена кинетика электродных процессов. Показано, что электрохимическим путем возможно очистить фенолсодержащие сточные воды, а также получить алкилгидрохиноны; однако некоторые из проблем, возникающих при практической реализации этого способа, пока не нашли удовлетворительного разрешения.

Прежде всего, в большинстве прикладных работ нет научнообоснованного подхода к выбору оптимальных условий проведения процесса, в частности, плотности тока, поэтому что касается экспериментальных данных, то пока многие параметры подбираются случайно. Существует явный разрыв между теоретическими исследованиями кинетики окисления фенола и практическим электролизом. Недостаточно имеется сведений об адсорбции фенола на платиновом и графитовом анодах, противоречивые данные получены по влиянию ионов хлора на скорость окисления фенола. До сих пор не установлена причина наблюдаемого в кинетических исследованиях торможения окисления фенола, что позволило бы решить вопрос об активации электрода в непрерывном режиме.

При изучении процессов очистки сточных вод мало внимания уделяется анализу продуктов электролиза; не установлены необходимые условия, гарантирующие практически полное окисление фенола до углекислого газа и воды. Для проведения очистки вод, как правило, рекомендуются малопроизводительные и неудобные в обслуживании электролизеры ящичного типа. Вопрос о применении в процессе очистки высокоэффективных электролизеров с объемными электродами исследован пока мало.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В. И. Журн. физ. химии, 1959, т. 33, с. 1504.
2. Hedenburg J. F., Freiser H. *Analyt. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1355.
3. Харламова Т. А., Тедорадзе Г. А., Горохова Л. Т. *Электрохимия*, 1984, т. 20, с. 490.
4. Babai M., Gottesfeld S. *Surface Sci.*, 1980, v. 96, № 1/3, p. 461.
5. Левина Г. Д., Колосова Г. М., Васильев Ю. Б. *Электрохимия*, 1977, т. 13, с. 1059.
6. Миркин Л. А. *Успехи химии*, 1975, т. 44, с. 2088.
7. Shimizu T., Kunugi A., Nagaura Sh. *Denki Kagaku*, 1975, v. 43, № 5, p. 269.
8. Izumi I., Oue M., Kunugi A. *Memories of the Faculty of Engineering. Osaka City University*, 1980, v. 21, № 12, p. 131.
9. Fichter F. *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1924, v. 45, p. 107.
10. Fleszar B., Ploszynska J. *Zeszyty naukowe politechniki slaskiej*, 1979, v. 91, № 631, p. 327.
11. Vermillion F. J., Pearl I. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, v. 111, p. 1396.
12. Zeigerson E., Gileadi E. *J. Electroanal. Chem.*, 1970, v. 28, p. 421.
13. Левина Г. Д., Колосова Г. М., Васильев Ю. Б. *Электрохимия*, 1976, т. 12, с. 1829.
14. Казаринов В. Е., Фрумкин А. Н., Пономаренко Е. А., Андреев В. Н. Там же, 1975, т. 11, с. 860.
15. Horanyi G., Vertes G. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, v. 43, p. 441.
16. Kuhn A. T. *J. Appl. Chem. and Biotechn.*, 1971, v. 21, p. 29.
17. Левина Г. Д., Колосова Г. М. Всесоюзное совещание по полярографии. Тез. докл. Тбилиси: Мецниереба, 1978, с. 78.
18. Horanyi G. *J. Electroanal. Chem.*, 1971, v. 31, № 1, Appl. 1—2.
19. Якименко Л. М. *Электродные материалы в прикладной электрохимии*. М.: Химия, 1977.
20. Gaylor V. F., Elving J. P., Conrad A. L. *Analyt. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1078.
21. Gaylor V. F., Conrad A. L., Landerl H. J. *Ibid.*, 1957, v. 29, p. 224.
22. Suatoni J. C., Snyder R. E., Clark R. O. *Ibid.*, 1961, v. 33, p. 1894.
23. Водзинский Ю. В., Семчикова Г. С. *Труды по химии и хим. технологии*. Горький, 1962, вып. 2 (8), с. 272.
24. Кришталек Л. И., Кокоулина Д. В., Тополев В. В., Рондаль Т. А. *Деп. ВИНТИ*, № 2256—77, 1977.
25. Takemori Y., Yamada J. *Rev. Polarogr.*, 1977, v. 23, № 1/6, p. 7.
26. Гороховский В. М., Кузовенко Н. М., Белоглазова В. К. *Журн. общ. химии*, 1973, т. 43, с. 505.
27. Zindguist J. *J. Electroanal. Chem.*, 1974, v. 52, p. 37.
28. Коршунов И. А., Водзинский Ю. В., Васильева А. А. *Электрохимия*, 1970, т. 6, с. 277.
29. Wisser K., Bub F. P. *Mikrochim. Acta*, 1980, v. 2, № 1—2, p. 145.
30. Bub F. P., Wisser K., Lorenz W. J., Heimann W. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1973, B. 77, № 10/11, S. 823.
31. Страдынь Я. П., Гасанов Б. Р. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.*, 1978, с. 727.
32. Amjad M. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 1978, v. 21, № 1, p. 9.
33. Amjad M., Hogue I. *Ibid.*, 1980, v. 32, v. 3/4, p. 219.
34. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. *Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968.
35. Parouchado L., Sandford R. W., Petrie G., Adams R. N. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, v. 65, p. 275.
36. Аллен М. Д. *Электродные процессы в органической химии*. Л.: Госхимиздат, 1961.
37. Bejerano T., Forgacs Ch., Gileadi E. *J. Electroanal. Chem.*, 1970, v. 27, p. 69.
38. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г. А. *Докл. АН СССР*, 1958, т. 118, с. 530.
39. Takemoria Y., Yamade J. *Rev. Polarogr.*, 1975, v. 21, № 1—6, p. 54.
40. Лю Луань, Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. *Журн. физ. химии*, 1964, т. 38, № 1, с. 205.
41. Elving J. P., Krivis A. F. *Analyt. Chem.*, 1958, v. 30, p. 1645.
42. Parouchado L. *J. Electrochem. Society*, 1970, v. 117, № 2, p. 50.
43. Hawley D., Adams R. N. *J. Electroanal. Chem.*, 1964, v. 8, p. 163.
44. Водзинский Ю. В., Васильева А. А., Коршунов И. А. *Журн. общ. химии*, 1969, т. 39, с. 1196.
45. Richards J., Whitson P., Evans D. *J. Electroanal. Chem.*, 1975, v. 63, p. 311.
46. Страдынь Я. П., Гасанов Б. Г. *Электросинтез мономеров*. М.: Наука, 1980.
47. Арчакова Г. А. В кн.: *Водоотведение и очистка вод*. М.: Наука и техника, 1969, с. 82.
48. А. с. СССР 842036 (1978); *Бюл. изобр.*, 1981, № 24.
49. Сахарнов А. В. *Лакокрасочные материалы и их применение*, 1962, № 6, с. 80.
50. Харламова Т. А., Тедорадзе Г. А. *Хим. пром-сть*, 1981, № 2, с. 80.
51. Сахарнов В. А., Зега И. П. *Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности*. М.: Химия, 1979.
52. Харламова Т. А., Тедорадзе Г. А. В кн.: *Замкнутые технологические системы водоиспользования и утилизация осадков сточных вод в промышленности*. Тез. докл. респ. н.-т. конф. Кишинев, 1985, с. 25.
53. Pasynkiewicz J. *Gas, woda i techn. sanit.*, 1967, v. 41, p. 331.
54. Сметанина Е. К., Зверев В. М., Корчагина Т. П., Елисеев Н. П. В кн.: *Химическая технология твердого топлива*. Сб. науч. тр. Магнитогорск. горнометаллург. ин-та, 1975, вып. 152, с. 30.

55. Иванова Л. Г., Сидоренко В. Д., Удовенко И. А., Кучмий Л. В. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 424.
56. Генкин В. Е. В кн.: Вестник технико-экономической информации. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1961, № 6—7, с. 51.
57. А. с. СССР 937340 (1980); Бюл. изобр., 1982, № 23.
58. Fichter F., Stacker R. Chem. Ber., 1914, Jg. 47, B. II, S. 2003.
59. Fichter F., Ackermann K. Helv. Chim. Acta, 1919, v. 2, p. 583.
60. Fichter F., Meyer J. Ibid., 1925, v. 8, p. 74.
61. Fichter F., Rinderspacher M. Ibid., 1927, v. 10, p. 40.
62. Fichter F., Rinderspacher M. Ibid., 1927, v. 10, p. 102.
63. Заявка ФРГ 1643558 (1978).
64. Пат. ФРГ 2117750 (1978).
65. Пат. Англии 1206797 (1982).
66. Заявка ФРГ 2360494 (1978).