

④

电化学法还原对硝基氯代苯

107-108, 116

0625.612

高全昌 陈栓虎[✓] 王爱戎

(西北大学化学系, 710069, 西安太白北路1号, 第一作者45岁, 男, 讲师)

A 摘要 在乙醇-盐酸溶液中以Pb为阴极, 电解还原对硝基氯代苯以合成对氯苯胺。阴极液: 70 mL的乙醇-盐酸溶液加1.0 g对硝基氯代苯, 温度: $70 \pm 1^\circ\text{C}$, 电流密度: 4.6 A/dm^2 , 电量: 理论电量的120%时, 对氯苯胺的最大产率达96.2%。

关键词 对硝基氯代苯; 电化学还原; 对氯苯胺

分类号 O621.261

对氯苯胺主要用于合成染料和制药工业。可由对硝基氯代苯还原得到。还原方法一般有3种: 铁粉还原, 催化加氢及电化学还原。铁粉还原法产率较低, 不易分离, 尤其是铁泥污染严重。催化加氢需要在4~5 MPa的压力下进行, 操作不便。而电化学还原法产率高, 污染小, 无需高压, 安全。以电化学法合成对氯苯胺, 在所见资料中未见报道。本文在乙醇-盐酸溶液中以Pb为阴极, 电解还原对硝基氯代苯以制备对氯苯胺。文中对温度, 电流密度, 对硝基氯代苯的浓度等因素对对氯苯胺的产率的影响作了较为详尽的考查。阴极液为70 mL的乙醇-盐酸溶液加1.0 g对硝基氯代苯, 温度为 $70 \pm 1^\circ\text{C}$, 电流密度为 4.6 A/dm^2 , 电量为理论电量的120%时, 对氯苯胺的最大产率达96.2%。

1 实验

1.1 仪器及药品

Jy-10 A型直流稳流器(北京电表厂); 对硝基氯代苯 C.P级(北京试剂厂); 工业乙醇。

1.2 实验装置示意图(图1)

1.3 操作步骤

按图1装好仪器, 以Jy-10 A型直流稳流器为电解电源。用电磁搅拌器来搅拌阴极室溶液, 并加热维持所需的温度。调节直流稳流器得到所需的电量值。计时, 电解以规定的电量。

1.4 对氯苯胺的产率分析

电解后, 应用重氮化反应, 用标准亚硝酸钠溶液滴定分析对氯苯胺的产率^[1]。

1.5 产物的分离

电解后, 中和电解液。减压蒸馏, 冷却, 析出灰白色结晶,

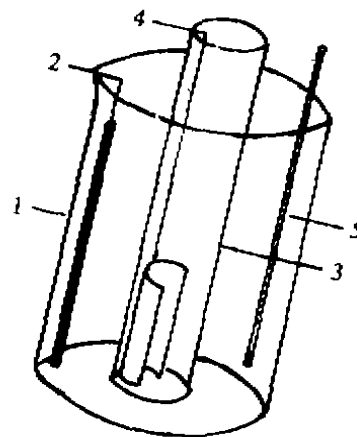


图1 实验装置示意图

- 1 电解槽(400 mL 烧杯) 2 阳极
3 隔膜(高15 cm, 直径6 cm)即阴极室
4 阴极 5 温度计

熔点:69℃。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

阴极液:浓盐酸:乙醇=1:10(V/V)的溶液 70 mL,对硝基氯代苯 1.0 g。阴极:Pb板,面积=65 cm²。阴极电流密度:4.6 A/dm²。阳极液:10%的 HCl 溶液 200 mL。阳极:石墨,面积=30 cm²。电量:1.02 Ah(理论电量)所得结果如表 1。

表 1 温度的影响

温度/℃	30±1	40±1	50±1	60±1	70±1	75±1	80±1
平均槽电压/V	7.0	6.5	6.2	6.0	5.5	5.2	4.8
对氯苯胺的产率/%	72.5	80.0	84.9	89.5	93.6	92.0	88.2

表 1 表明,对氯苯胺的产率随着温度的升高而增大。这是由于随着温度的升高,对硝基氯代苯的溶解性越好。当温度升至 70℃时,产率最大。进一步升高温度,由于降低了阴极过电位,所以产率有所下降。而槽压随着温度的升高而降低。

2.2 电流密度的影响

温度:70±1℃,除电流密度外其他条件与表 1 相同。所得结果如表 2。

表 2 电流密度的影响

电流密度/A·dm ⁻¹	2.5	3.0	4.0	4.6	5.0	6.0
对氯苯胺的产率/%	86.8	88.0	90.0	93.6	89.6	84.3

表 2 表明:当电流密度为 4.6 A/dm²时,对氯苯胺的产率最大。电流密度较低时,电解所需的时间相对较长,阴极液向阳极室的扩散等因素使得产率较低。当电流密度较高时,观察到在电解后期有氢气生成,从而使产率降低。

2.3 对硝基氯代苯浓度的影响

温度:70±1℃,除对硝基氯代苯的用量外其余条件与表 1 相同。所得结果见表 3

表 3 对硝基氯代苯浓度的影响

对硝基氯代苯质量/g	1.0	1.5	2.0
平均槽电压/V	5.5	7.0	8.0
对氯苯胺的产率/%	93.6	87.2	78.9

表 3 表明:随着对硝基氯代苯的浓度增加而对氯苯胺的产率下降。这是由于对硝基氯代苯的浓度增加,电解所需的时间相对较长,阴极液向阳极室的扩散及溶液的内阻变大(槽电压增高)所致。

2.4 电流效率^[2]

温度:70±1℃,除电量外其余条件与表 1 相同。所得结果如图 2。

(下转第 116 页)

(上接第 108 页)

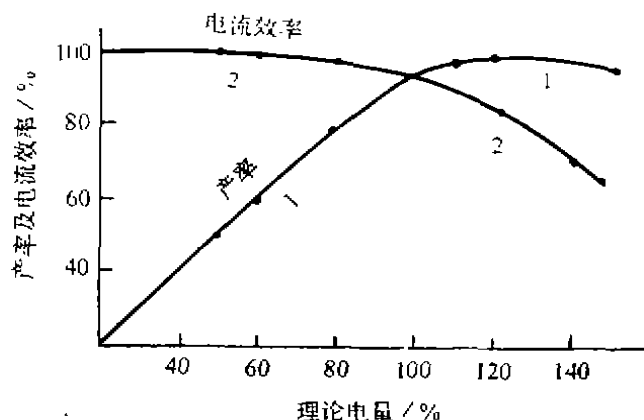


图 2 产率、电流效率与电量之间的关系

图 2 表明: 电解通电量未达到理论电量之前, 随着电量的增加, 对氯苯胺的产率呈线性提高, 而电流效率下降不明显。当超过理论电量以后, 随着电量的增加, 对氯苯胺的产率稍有提高, 而电流效率显著下降。二者综合考虑, 既要提高产率又不使造成太大的电能浪费, 所以电量控制在理论电量的 110%~120% 之间为宜。

参 考 文 献

- 1 张志贤, 张端端. 有机官能团定量分析. 北京: 化学工业出版社, 1990. 345~350
- 2 杨文治. 电化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1982. 10~13

The Electrochemical Reduction of 4-Nitrochlorobenzene

Gao Quanchang Chen Shuanhu, Wang Airong

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract Electrolytic reduction of 4-nitrochlorobenzene (1) to 4-chloroaniline (1) at a lead cathode was conducted in ethylalcohol-HCl solution. A maximum yield of 96.2 per cent of (1) was obtained. Optimum conditions were cathode solution 70 mL ethylalcohol-HCl + 1.0 g (1), temperature 70 ± 1 °C, cathodic current density 4.6 A/dm² and current passed 120 per cent of theory.

Key words 4-nitrochlorobenzene; electrochemical reduction; 4-chloroaniline