

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ  
САЛИЦИЛАЛЬДОКСИМА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ  
САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И СЕРНОКИСЛОГО  
ГИДРОКСИЛАМИНА С ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ**

Н.Г. Саитова

nsaitova@list.ru

В.Т. Новиков

nvt46@yandex.ru

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

---

**Аннотация**

Применение полярографического метода анализа позволяет отследить процесс конденсации салицилового альдегида с сернокислым гидроксиламином до салицилальдоксима. В случае препаративного электросинтеза салициламина восстановлением салицилальдоксима при конденсации салицилового альдегида и сернокислого гидроксиламина позволяет снизить потерю салицилальдоксима в результате его гидролиза. Экспериментально установлено, что взаимодействие салицилового альдегида и гидроксиламина характеризуется большой скоростью реакции образования салицилальдоксима, а при отношении 1:5 и более салициловый альдегид полностью вступает в реакцию с гидроксиламином и салицилальдоксим образуется с количественным выходом

**Ключевые слова**

*Конденсация, салицилальдоксим, салициловый альдегид, гидроксиламин, полярографический метод анализа*

Поступила 26.10.2018

© Автор(ы), 2019

---

**Введение.** Салицилальдоксим с учетом наличия у него в ортоположении двух активных групп (гидрокси и карбокси) использовался как исходное сырье для синтеза салициламина (2-аминометилфенола). Поскольку применяемый салицилальдоксим требует отдельной стадии получения или используется готовый коммерческий реактив, в настоящей работе предложено не выделять салицилальдоксим из реакционной среды, а подвергать электролизу водно-спиртовую смесь салицилового альдегида с солью гидроксиламина как более доступных и дешевых реагентов. При этом образующийся в растворе салицилальдоксим сразу может подвергаться восстановлению до салициламина в электросинтезе, что позволяет снизить потерю салицилальдоксима в результате его гидролиза.

В предыдущих исследованиях [1, 2] приведены результаты электрохимического синтеза салициламина восстановлением салицилальдокси-

ма, предварительно полученного по известной методике [3] — конденсацией смеси салицилового альдегида и гидросиламина в водно-спиртовой среде.

**Материалы и методы.** Вольтамперометрическое исследование проводили на полярографе ПУ-1 в термостатируемой ячейке по трехэлектродной схеме. Полярограмму регистрировали с помощью интерфейсного блока «Графит», сопряженного с полярографом ПУ-1 и компьютером. Рабочий электрод — ртутный капаящий электрод (РКЭ) в виде стеклянного капилляра с внешним диаметром 5 мм, с принудительным отрывом капли; характеристики электрода в 0,1 М растворе KCl при разомкнутой цепи и высоте ртутного столба 50 см:  $m = 2,55$  мг/с,  $\tau = 4,6$  с. Вспомогательный электрод — платина. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод.

Стандартные растворы исследуемых соединений концентрацией  $10^{-2}$  М изготовляли в этиловом спирте. Все вещества, используемые для приготовления фоновых растворов, имели квалификацию х.ч и ч.д.а.

Рабочие растворы в полярографической ячейке продували перед каждой регистрацией полярограммы инертным газом (азотом) для удаления растворенного кислорода, а также в качестве интенсивного перемешивания исходных компонентов для активного протекания процесса конденсации. Температура в ячейке составляла 25 °С и поддерживалась с помощью термостата-циркулятора *LOIP LT-200* со встроенным датчиком температуры с точностью  $\pm 0,2$  °С.

В качестве фонового раствора в полярографической ячейке использовали раствор Бриттона — Робинсона с заданным рН и ионной силой  $\mu = 0,5$  и 10 % об. спирта. Значение рН буферных растворов контролировали на рН-метре *pH-410* стеклянным электродом.

**Результаты.** В целях выявления оптимальных условий препаративного электровосстановления смеси салицилового альдегида с гидросиламином до салициламина (2-аминометилфенола) методом полярографии исследовано электрохимическое поведение салицилового альдегида, а также влияние соотношения концентраций салицилового альдегида и солей гидросиламина в модельном растворе на скорость конденсации салицилальдоксима в реакционной среде.

Предварительно исследовано полярографическое поведение салицилового альдегида в буферном растворе Бриттона — Робинсона. По результатам исследований восстановления салицилового альдегида на РКЭ в табл. 1 приведены значения  $I_{пр}$  и  $E_{1/2}$  полярографических волн в зави-

симости от рН буферных растворов Бриттона — Робинсона. Процесс восстановления салицилового альдегида зависит от рН буферного раствора, при увеличении которого потенциал полуволны смещается в область более отрицательных значений потенциалов и появляется вторая волна в области рН = 8–8,5. При этом значение рН буферного раствора мало влияет на  $I_{пр}$ .

Таблица 1

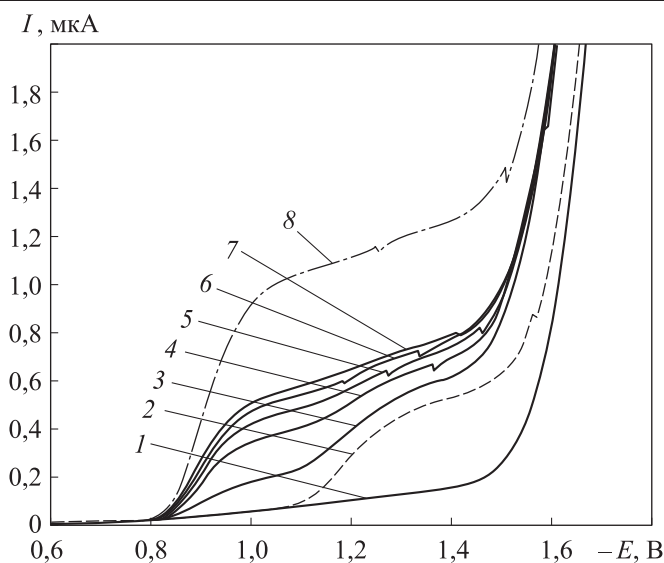
**Влияние рН буферного раствора Бриттона — Робинсона на волну восстановления салицилового альдегида,  $C_{СА} = 3,85 \cdot 10^{-4}$  моль/л**

рН	$I_{пр}^1$ , мкА	$E_{1/2}^1$ , В	$I_{пр}^2$ , мкА	$E_{1/2}^2$ , В
2,1	–	–	–	–
2,98	0,96	–1,21	–	–
4,23	1,14	–1,23	–	–
5,06	1,04	–1,28	–	–
5,89	1,16	–1,33	–	–
6,72	1,12	–1,37	–	–
8,39	1,02	–1,46	1,12	–1,47
9,23	0,96	–1,51	1,24	–1,53
10,06	0,892	–1,55	1,22	–1,58
10,96	1,3	–1,64	–	–
11,87	1,32	–1,70	–	–

Синтез салицилальдоксима из смеси салицилового альдегида с солью гидроксилamina протекает в слабокислой среде (рН ~ 4–5) [7]. В связи с тем, что восстановление салицилальдоксима протекает с потреблением протонов, для исследования влияния соотношения концентраций салицилового альдегида и солей гидроксилamina на скорость образования салицилальдоксима с учетом данных по полярографии салицилового альдегида (см. табл. 1) выбран раствор Бриттона — Робинсона с рН = 3.

Серия экспериментов по конденсации салицилальдоксима из смеси салицилового альдегида с гидроксилaminом сернокислым проводилась в полярографической трехэлектродной ячейке. В фоновый раствор Бриттона — Робинсона с рН = 3 и пробой салицилового альдегида добавляли раствор сернокислой соли гидроксилamina с концентрациями, обеспечивающими мольное отношение в ячейке салициловый альдегид : гидроксилamin — 1:2, 1:3, 1:5, 1:7.

Полярограммы для смеси салицилового альдегида с гидроксилaminом сернокислым при их мольном отношении 1:2 приведены на рисунке.



Полярограммы смеси салицилового альдегида с гидросиламином сернокислым при их мольном отношении 1:2:

1 — фон (раствор Бриттона — Робинсона с pH = 3 и 10 % спирта); 2 — волна салицилового альдегида; 3–7 — волны смеси в процессе конденсации при времени выдержки 0...60 мин; 8 — добавка стандартного раствора салицилальдоксима,  $10^{-2}$  моль/л

Результаты аналогичных процессов конденсации салицилальдоксима из смеси салицилового альдегида с гидросиламином сернокислым при их мольном отношении 1:3, 1:5, 1:7 приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Значения  $I_{пр}$  и  $E_{1/2}$  при конденсации салицилового альдегида и гидросиламина сернокислого при их различном мольном отношении 1:3 в зависимости от времени выдержки**

Время выдержки, мин	Волна оксима		Волна альдегида	
	$I_{пр}^1$ , мкА	$-E_{1/2}^1$ , В	$I_{пр}^2$ , мкА	$-E_{1/2}^2$ , В
<i>При мольном отношении 1:3</i>				
Фоновый раствор	—	—	—	—
0	—	—	0,28	1,19
0	0,1	0,90	0,25	1,2
12	0,2	0,90	0,18	1,2
20	0,34	0,89	0,11	1,21
31	0,4	0,89	0,1	1,21
36	0,41	0,89	—	—
Раствор оксима	0,93	0,91	—	—

Время выдержки, мин	Волна оксима		Волна альдегида	
	$I_{пр}^1$ , мкА	$-E_{1/2}^1$ , В	$I_{пр}^2$ , мкА	$-E_{1/2}^2$ , В
<i>При мольном отношении 1:5</i>				
Фоновый раствор	–	–	–	–
0	–	–	0,26	1,19
0	0,23	0,89	0,15	1,21
9	0,33	0,89	0,09	1,20
16	0,39	0,89	0,09	1,20
27	0,41	0,89	–	–
46	0,41	0,86	–	–
Раствор оксима	0,84	0,92	–	–
<i>При мольном отношении 1:7</i>				
Фоновый раствор	–	–	–	–
0	–	–	0,26	1,17
0	0,18	0,88	0,07	1,18
12	0,175	0,88	0,03	1,2
24	0,235	0,88	–	–
36	0,235	0,88	–	–
47	0,235	0,88	–	–
Раствор оксима	0,56	0,90	–	–

Полярграфические исследования скорости образования салицилальдоксима из смеси салицилового альдегида с гидроксиламином (см. рисунок) при мольном отношении 1:2 показывают, что в присутствии гидроксилamina при менее отрицательных значениях потенциала ( $E_{1/2} \approx -0,9$  В) появляется волна, отвечающая восстановлению салицилальдоксима, высота которой увеличивается во времени. После выдержки смеси в течение 60...65 мин высота волны салицилальдоксима, образовавшегося при взаимодействии салицилового альдегида с сернокислым гидроксиламином, далее не возрастает. Аналогичная картина наблюдается и в случае использования смеси при мольном отношении 1:3, но высота волны салицилальдоксима достигает максимального значения уже через 30...35 мин (см. табл. 2), что свидетельствует о большей скорости реакции образования салицилальдоксима.

Следует отметить, что при отношениях компонентов реакционной смеси 1:2, 1:3 салициловый альдегид полностью не вступает в реакцию с гидроксиламином, о чем свидетельствует наличие второй волны на полярограммах при  $E_{1/2} = -1,3$  В, отвечающей восстановлению салицилового альдегида (см. рисунок, табл. 2). Для подтверждения образования сали-

цилальдоксима в реакционную смесь вводят стандартный раствор салицилальдоксима концентрацией  $10^{-2}$  моль/л.

Согласно приведенным данным, при мольном отношении салицилового альдегида и гидроксилamina 1:5 и 1:7 (см. табл. 2) волна салицилового альдегида не обнаруживается, следовательно, салициловый альдегид полностью вступает в реакцию с гидроксилaminом. При этом следует отметить, что при соотношении компонентов 1:7 наблюдается снижение значения предельного тока образующегося салицилальдоксима. Это, возможно, связано с изменением ионной силы фонового раствора и его вязкости ввиду избыточного содержания гидроксилamina. Таким образом, на основании полученных данных анализа, для проведения препаративного синтеза салицилamina электролизом смеси салицилового альдегида с солью гидроксилamina можно рекомендовать мольное отношение компонентов реакционной смеси 1:5 соответственно.

**Заключение.** Исследована конденсация смеси салицилового альдегида с гидроксилaminом до салицилальдоксима в водно-спиртовой среде на ртутном каплющем катоде.

Методом полярографического анализа исследовано электрохимическое поведение салицилового альдегида, а также влияние соотношений концентраций салицилового альдегида и гидроксилamina на скорость образования салицилальдоксима в реакционной среде.

Установлено, что конденсация салицилового альдегида и гидроксилamina до салицилальдоксима протекает при большой скорости реакции. При этом при мольном отношении компонентов смеси 1:5 и более салициловый альдегид полностью вступает в реакцию с гидроксилaminом, а салицилальдоксим образуется с количественным выходом.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саитова Н.Г., Новиков В.Т. Электрохимическое восстановление салицилальдоксима на твердых электродах. *Химическая промышленность сегодня*, 2016, № 5, с. 28–32.
- [2] Саитова Н.Г., Новиков В.Т. Полярографическое определение салицилamina в присутствии салицилальдоксима, салицилового альдегида и гидроксилamina сернокислого. *Вестник технологического университета*, 2016, т. 19, № 17, с. 64–66.
- [3] Lach B. Zur kenntniss der aldoxime. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1883, vol. 16, iss. 2, pp. 1780–1787. DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.18830160258>
- [4] Кварацхелия Р.К. Электрохимия гидроксилamina. Тбилиси, Мецниереба, 1981.
- [5] Стамкулов У.С. Изучение кинетики катодных процессов в растворах азотной, азотистой кислот и гидроксилamina. Дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1970.

[6] Хомутов Н.Е., Стамкулов У.С. Влияние материала катода на кинетику электровосстановления азотной кислоты. *Электрохимия*, 1971, т. 7, № 3, с. 332–336.

[7] Raiford L.Ch., Clark E.P. Diacyl derivatives of orto-hydroxybenzylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, vol. 45, iss. 7, pp. 1738–1741. DOI: 10.1021/ja01660a023

**Саитова Наталья Геннадиевна** — ведущий инженер кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Новиков Василий Тимофеевич** — канд. хим. наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Саитова Н.Г., Новиков В.Т. Исследование процесса образования салицилальдоксима при конденсации салицилового альдегида и сернокислого гидроксилamina с полярографическим контролем. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 3, с. 81–88. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-3-81-88

**RESEARCHES THE PROCESS OF FORMATION  
SALICYLALDOXIME THE CONDENSATION  
OF SALICYLIC ALDEHYDE AND HYDROXYLAMINE  
SULFATE WITH A POLAROGRAPHIC CONTROL**

N.G. Saitova

nsaitova@list.ru

V.T. Novikov

nvt46@yandex.ru

**Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
Moscow, Russian Federation**

---

**Abstract**

The use of the polarographic method allows us to trace the condensation of salicylaldehyde with hydroxylamine sulfate, which results in salicylaldoxime formation. This makes it possible to reduce salicylaldoxime losses occurring as a result of its hydrolysis in the course of salicylamine electrosynthesis, by reduction of salicyloxime forming in the course of salicylaldehyde and hydroxylamine sulfate condensation. It was found that the rate of salicylic aldehyde and hydroxylamine interaction is high. Salicylaldehyde completely reacts with hydroxylamine when their molar ratio is equal to 1:5, and salicyloxime is formed with quantitatively yield under these conditions

**Keywords**

*Condensation, salicylaldoxime, salicylaldehyde, hydroxylamine, polarographic analysis*

Received 26.10.2018

© Author(s), 2019

## REFERENCES

- [1] Saitova N.G., Novikov V.T. Electrochemical reduction of salicylaldehyde at solid electrodes. *Khimicheskaya promyshlennost segodnya* [Chemical Industry Today], 2016, no. 5, pp. 28–32 (in Russ.).
- [2] Saitova N.G., Novikov V.T. Polarographic determination of salicylamine at presence of salicylaldehyde, salicylic aldehyde and hydroxylamine. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 17, pp. 64–66 (in Russ.).
- [3] Lach B. Zur kenntniss der aldoxime. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1883, vol. 16, iss. 2, pp. 1780–1787. DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.18830160258>
- [4] Kvaratskheliya R.K. *Elektrokhimiya gidroksilamina* [Electrochemistry of hydroxylamine]. Tbilisi, Metsniereba Publ., 1981.
- [5] Stamkulov U.S. *Izuchenie kinetiki katodnykh protsessov v rastvorakh azotnoy, azotnoy kislot i gidroksilamina*. Dis. kand. khim. nauk [Study on kinetics of cathode processes in nitric acid, nitrous acid and hydroxylamine solutions. Cand. Chem. Sc. Diss.]. Moscow, Mendeleev Univ. Chem. Technol. Publ., 1970.
- [6] Khomutov N.E., Stamkulov U.S. Effect of cathode material on electroreduction of nitric acid. *Elektrokhimiya*, 1971, vol. 7, no. 3, pp. 332–336 (in Russ.).
- [7] Raiford L.Ch., Clark E.P. Diacyl derivatives of orto-hydroxybenzylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, vol. 45, iss. 7, pp. 1738–1741. DOI: 10.1021/ja01660a023

**Saitova N.G.** — Engineer, Department of Inorganic Chemicals Technology and Electrochemical Engineering, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploschad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Novikov V.T.** — Cand. Sc. (Chem.), Professor, Department of Inorganic Chemicals Technology and Electrochemical Engineering, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploschad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Saitova N.G., Novikov V.T. Researches the process of formation salicylaldehyde the condensation of salicylaldehyde and hydroxylamine sulfate with a polarographic control. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 3, pp. 81–88 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2019-3-81-88