

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА В ЭФИРО-ВОДНОМ РАСТВОРЕ
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон и С. Г. Фридман

Научно-исследовательский ин-т химии ВУАН, Киев

Электрохимическое окисление толуола исследовалось различными авторами как в водных, так и в неводных растворителях в присутствии электролитов — минеральных кислот.

В зависимости от растворителя и условий реакции различными исследователями получены различные продукты, являющиеся результатом электрохимического окисления толуола.

Так, например, Лоу и Перкин¹ получили при электрохимическом окислении суспензии толуола в воде, подкисленной серной кислотой, исключительно углекислоту и воду.

Фихтер и Штоккер², детально изучившие процесс электрохимического окисления толуола в водной среде, получили толухинон (толугидрохинон), являющийся главным продуктом реакции, ничтожное количество бензойного альдегида, гидрохинона и фенола.

Митчел³, применявший катализаторы-переносчики кислорода, как, например, сульфат марганца и хрома, при электрохимическом окислении толуола в сернокислотной водной среде получил небольшое количество бензойного альдегида, углекислоту и воду.

Различные продукты были получены и при применении органических растворителей, с той разницей, что бензойный альдегид всегда является одним из продуктов реакции. Так, например, при электролитическом окислении толуола в спиртовом растворе разбавленной серной кислоты Рена⁴ получил бензойный альдегид и фенозу, Мерцбахер⁵ и Смит⁶ — бензойный альдегид и этиловый эфир бензойной кислоты, Пулс⁶ — те же продукты и еще пара-сульфонбензойную кислоту.

Лоу и Перкин¹, применяя ацетон как растворитель в присутствии серной кислоты, получили бензойный альдегид (около 7%) и масло, вероятно бензиловый спирт.

Манн и Паульсон⁷ считают, что спирт, ацетон и четыреххлористый углерод как растворители не дают хорошего выхода при электрохимическом окислении толуола. На основании своих опытов они пришли к выводу, что уксусная кислота способствует увеличению выхода бензойного альдегида.

Применяя уксусную кислоту как растворитель в присутствии азотной кислоты, они получили при электролизе толуола около 18—19% бензойного альдегида.

В. А. Плотников⁸ показал, что эфирные растворы орто-фосфорной кислоты являются хорошими проводниками электричества (удельная проводимость меняется, в зависимости от концентрации фосфорной кислоты, в пределах $3,18 \cdot 10^{-2}$ для 90,71% раствора фосфорной кислоты и кончая $0,736 \cdot 10^{-5}$ для 12,7% раствора фосфорной кислоты в эфире).

Эта система является более удобной для электропрепаративной работы с органическими веществами, так как:

а) большая растворимость органических соединений в этой системе дает возможность вести процесс в гомогенной среде, при значительных концентрациях деполаризатора;

в) применение фосфорной кислоты, взамен обычно применяемой серной кислоты, окажет меньшее корродирующее действие на материал сосуда и, кроме того, исходные продукты, как и продукты реакции, не так сильно осмоляются.

Мы применяли не безводную фосфорную кислоту, а уд. веса 1,7, так как даже и эта кислота смешивается с эфиром во всех отношениях.

В план нашей работы входили изучение растворимости толуола в этой системе, ход и результаты его электрохимического окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость толуола в системе эфир—вода—фосфорная кислота. Как известно, эфир смешивается с толуолом и фосфорной кислотой во всех отношениях, причем в последнем случае происходит выделение большого количества тепла. Толуол и фосфорная кислота не смешиваются друг с другом.

Мы искали такое объемное соотношение эфира и фосфорной кислоты (уд. веса 1,7), при котором растворялось бы наибольшее количество толуола, а количество фосфорной кислоты было бы достаточное, чтобы обеспечить хорошую электропроводность.

Растворимость толуола в системе эфир-фосфорная кислота (уд. вес 1,7) в объемных единицах

ТАБЛИЦА 1

Эфир, в см ³	Фосфорн. к-та в см ³	Объемное отнош. взят. эфира ко взятой фосф. к-те	Раствори- мость толуо- ла в см ³	% раствор. толуола во взятом объ- еме эфир + фосф. к-ты	Объемн. ¹ % эфира в общей смеси	Объемн. ¹ % фосф. к-ты в общей смеси	% ¹ толуола в общей смеси
5	10	1:2	0,15	1,0	33,0	66,0	1,0
10	15	2:3	0,4	1,6	39,37	59,05	1,58
5	5	1:1	0,45	4,5	47,74	47,74	4,52
15	10	3:2	2,90	11,6	53,75	31,84	10,39
25	15	5:3	4,50	11,25	56,18	33,71	10,11
5	2,5	2:1	0,80	10,66	60,24	30,12	9,64
35	15	7:3	6,1	12,20	62,39	26,74	10,27
25	10	5:2	4,4	12,57	63,45	25,37	10,18
15	5	3:1	2,4	12,0	66,95	22,34	10,71
35	10	7:2	5,8	12,88	68,90	19,69	11,41
20	5	4:1	3,2	12,80	70,92	17,73	11,35
25	5	5:1	4,0	13,33	73,53	14,71	11,76
30	5	6:1	4,3	12,28	76,33	12,73	10,94

Из табл. 1 видно, что наиболее подходящим является соотношение

2 объемн. единицы фосфорной кислоты
5 объемн. единиц эфира,

где растворяется 10,13% толуола и 25,37% фосфорной кислоты. Смесь такого состава служила анолитом, с которым мы проводили свои опыты.

Выбор анода

Были испытаны такие электроды: перекись свинца, свинец, алюминий, никель, графит и платина. Все, кроме платины, оказались непригодными для электролиза, так как довольно быстро разрушаются. Платиновый винклеровский электрод, применявшийся в качестве анода, по истечении приблизительно двухнедельной работы с ним оказался разрушенным в нескольких местах. Разрушение платинового анода объясняется, повидимому, действием на платину образующихся перекисей.

¹ Рассчитано на сумму взятых объемов без учета последующей контракции.

Опыты проводились в стеклянном сосуде цилиндрической формы, в котором помещались пористая диафрагма, платиновые электроды и электролитная жидкость состава:

Анолит — 38 см³ эфира, 15 см³ водной фосфорной кислоты, 7 см³ толуола.
Католит — 30 „ „ 10 „ фосфорной кислоты

Сосуд герметически закрывался пробкой с газоотводной трубкой для выделяющихся газов, собиравшихся в измерительный цилиндр. В цепь включался газовый кулометр для расчета выхода по току и для сравнения выделения газов из кулометра и электролизера. Сосуд извне охлаждался проточной водой, и температура держалась около 16—18°.

Плотность тока в различных опытах колебалась в пределах 0,15 до 2,1 А/дм². Напряжение на клеммах — 25—40 В.

Электропроводность по мере хода электролиза вначале постепенно возрастает, а затем постепенно падает.

Выделение газов из электролизера и газового кулометра во время хода опыта можно характеризовать табл. 2, полученной в одном из опытов (в других опытах получены аналогичные данные).

ТАБЛИЦА 2

Выделение газов в см³(Отсчеты производились по выделении 100 см³ газа из кулометра)

Газовый кулометр	Электроли- зер	Разность	Газовый кулометр	Электроли- зер	Разность
100	90	+ 10	100	90	+ 5
100	78	+ 22	100	105	+ 5
100	70	+ 30	100	105	+ 5
100	85	+ 15	100	100	0
100	90	+ 10	100	105	+ 5
100	100	0	100	100	0
100	100	0	100	95	+ 5
100	95	+ 5	100	100	0
100	105	- 5	100	100	0
100	100	0	100	105	- 5

Сравнение выделения газов из кулометра и электролизера показывает, что из электролизера выделяется не только меньшее, а иногда равное, либо даже большее количество газов, чем из газового кулометра. Отсюда можно сделать предположение, что имеет место окисление до СО₂ и СО.

Газовый анализ выделяющихся газов, действительно, подтвердил это предположение. В составе выделяющихся газов из электролизера; найдено СО₂ (до 16%), СО — 1,3—2,6%.

После прохождения через электролит теоретически вычисленного количества электричества при плотности тока 0,62—1,12 А/дм² анолит подвергался перегонке с водяным паром. Перегон экстрагировался эфиром. Эфирный раствор обрабатывался вначале раствором соды, для перевода бензойной кислоты в водный раствор, затем крепким раствором бисульфита натрия, для перевода бензойного альдегида в бисульфитное соединение. Бисульфитное соединение затем разлагалось раствором соды, а выделившийся бензойный альдегид отгонялся водяным паром и определялся в форме либо фенилгидразона, либо бензгидразона. Результаты даны в табл. 3.

Водный раствор после экстрагирования эфиром подщелачивался содой, выпаривался (вместе с содовой вытяжкой), а затем подкислялся разбавленным раствором серной кислоты. Бензойной кислоты не оказалось.

Эфирный раствор, оставшийся после обработки бисульфитом натрия, высушивался серноокислым натрием и эфир отгонялся. В колбе оставалось несколько капель жидкости светложелтого цвета, с запахом крезолов.

Фихтер⁹ указывает, что при низких плотностях тока толуол окисляется в водном растворе серной кислоты в толухинон (толугидрохинон) и гидрохинон.

Экстрагируя разбавленную водой электролитную жидкость (после прохождения теоретически вычисленного количества электричества, при плотности тока 0,15 — 0,47 А/дм²) свежим толуолом, как указано Фихтером и Штокером²,

ТАБЛИЦА 3

Колич. взятого толуола в г	Плотность тока А/дм ²	Вольтаж	Показан. газового кулометра в л	Количество		% выхода бензальдегида по току
				фенилгидразона в г	бензгидразона в г	
13,2	0,65	25—40	5,21	0,0136	—	0,1
17,6	0,95	25—40	12,80	—	0,194	0,85
6,06	1,12	25—40	4,50	0,1420	—	1,08

и прибавив к толуольному слою небольшое количество воды; мы пропускали через раствор струю сернистого газа для восстановления толухинона в толугидрохинон, который переходит в водный раствор. Водный раствор экстрагировался эфиром и высушивался серноокислым натрием. Толугидрохинона (толухинона) мы не обнаружили.

При применении небольших плотностей тока — 0,15 — 0,47 А/дм² и при отсутствии диафрагмы бензойного альдегида не получается.

Выводы

1. При электрохимическом окислении толуола в системе эфир—водная фосфорная кислота происходит как окисление метильной группы, так и разрушение бензольного кольца с образованием СО и СО₂.
2. Выход бензойного альдегида мал; он увеличивается с увеличением плотности тока. При малых плотностях тока бензойный альдегид не получается.

Поступило в Редакцию
7 июня 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lawa. F. Perkin, Trans. Faraday Soc. 1, 31; I. Chem. Soc. 91, 258 (1907). — 2. Fr. Fichter u. R. Stocker, Ber. 47, 2003 (1914); Fr. Fichter, Zts. Electroch. 19, 781 (1913). — 3. R. W. Mitchell, Trans. Amer. Electr. Soc. 56, 17 (1929). — 4. Renard, C. r. 92, 965. — 5. A. Merzbacher, a. Ed. Smith, J. Amer. Soc. 22, 723. — 6. K. Puls, Ch. Ztg. 25, 263 (1901). — 7. C. Mann, P. Paulson, Trans. Amer. Electr. Soc. 47, 12 (1925). — 8. В. А. Плотников, Ж.Р.Х.О. 35, 1282 (1904). — 9. Fr. Fichter, Trans. Amer. Electr. Soc. 45, 20 (1924).