

ХИМИЯ

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, член-корреспондент АН СССР, и В. С. ПОЛИКАРПОВ

**МЕТОД ЭЛЕКТРОГАЛОИДИРОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ,
НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ**

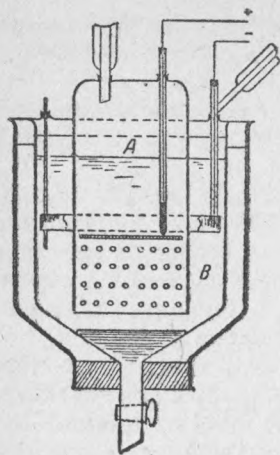
Применение электролиза в целях галоидирования с успехом осуществлялось лишь в тех случаях, когда предметом галоидирования являлось какое-либо вещество, растворимое в воде (алкоголь, ацетон).

При электрохлорировании нерастворимых веществ, например бензола, возникали значительные затруднения, которые отдельные исследователи

старались обойти различными способами. Так, Мюльхофер⁽¹⁾ применял эмульсию бензола в растворе соляной кислоты, а ван-Наме и Мариотт⁽²⁾, а также Фихтер и Гланцштейн⁽³⁾ вели электролиз с целью хлорирования бензола и толуола в ледяной уксусной кислоте.

Однако в случае применения эмульсии бензола возникали осложнения, вследствие неустойчивости этой эмульсии.

Введение в процесс уксусной кислоты едва ли можно считать удачным решением вопроса, так как уксусная кислота могла хлорироваться сама в некоторых случаях, что всегда значительно усложняло бы процесс разделения продуктов реакции. Кроме того, следует отметить, что уксусная кислота, как и большинство органических растворителей, дает малоэлектропроводные растворы.



В целях электрогалоидирования вначале мы воспользовались диафрагменным методом, помещая в обычный, всеми принятый диафрагменный фарфоровый стакан анолит, состоящий из эмульсии бензола или толуола в растворе соляной кислоты. Несмотря на применение стабилизаторов, например олеата натрия, мыл и других, эмульсии быстро расслаивались, и хлорирование шло медленно и с малым выходом.

Варьирование температуры, плотности тока на платиновом аноде, перемешивания и других условий тоже не дало обнадеживающих результатов; поэтому мы выработали способ электролиза на новых началах в гетерогенной двуслойной жидкой системе.

В последнем варианте электролизера, представленном на фигуре, анодное пространство (A) отделено от катодного пространства (B) стеклянным, внизу дырчатым и открытым снизу цилиндром, служащим диафрагмой. Анодная платиновая спираль с витками, расположенными в одной плоско-

сти, помещалась между органической жидкостью наверху и водным раствором электролита большей плотности внизу. Анодом также мог служить дырчатый графитовый диск. Платиновый катод (*B*) с большой поверхностью наматывался с катодной стороны диафрагменного цилиндра.

Через шлифованные пробки сверху в анодный цилиндр (шлифованный) вводилась стеклянная трубка анода и трубка холодильника для улавливания продуктов реакции и для выхода избыточного газа. Через пробки в катодной части проходил ввод электротока и термометр. Внизу сосуда был приделан кран для выпуска полученных тяжелых продуктов. Выход для водорода из катодного пространства тоже осуществлялся через обратный холодильник. Таким образом, исключалась возможность возникновения в аппарате взрывчатой смеси хлора с водородом. Идея метода заключалась в том, что органическое, нерастворимое в воде вещество, расположенное непосредственно над анодом, подвергалось действию выделенных на аноде атомов галоида. Часть атомов галоида, успевшая соединиться в молекулы, могла также вступать в реакцию с органическим веществом, но, конечно, менее активно, чем свободные атомы.

Плотность водного раствора подбиралась таким образом, чтобы она была больше плотности налитого сверху органического вещества, но меньше плотности продуктов хлорирования. Поэтому последние должны падать на дно сосуда, после чего возможно их удаление через кран. Охлаждение и нагревание производится с помощью специальной стеклянной рубашки с водой.

Первыми изученными процессами в описанном аппарате были: электробромирование толуола, электрохлорирование сероуглерода, бензола и толуола.

1. Электробромирование толуола. Электролиз производился в двухслойной системе: толуол сверху и кислый (HBr) раствор бромистого калия снизу (плотностью 1,3). Так как решающими факторами при электролизе являются продолжительность опыта, плотность и сила тока, а, следовательно, и площадь рабочего электрода, в данном случае платинового анода, то эти последние условия были предметом особого внимания, и выхода продуктов по веществу и по току изучались преимущественно в зависимости от варьирования этих величин, как это видно из табл. 1—4. Продукты бромирования, более тяжелые, чем водный раствор, падали на дно электролизера и таким образом удалялись из сферы реакции, после этого они извлекались через нижний кран, и в них устанавливалось процентное содержание бромтолуола (I), бромистого бензила (II), количество небромированного толуола, увлекавшегося на дно (III), и количество перебромированных и окисленных продуктов (IV), *A*—выхода по веществу, *B*—выхода по току для веществ (I) и (II) (см. табл. 1—4). Насколько нам известно, электролитическим путем бромпроизводные толуола еще не получались, а потому мы не могли сравнить наши результаты с какими-либо другими данными.

Факторы, выбранные как переменные, приведены в каждой соответствующей им таблице; условия, неизменяемые и неупомянутые в отдельных случаях, будут следующие (для толуола): высота слоя—5 см, плотность водного раствора—1,3; площадь анода—20 см²; продолжительность—6 час., t° 20°; сила тока 8 А; напряжение около 4 В; $r_{\text{H}}=0$; плотность тока $d=0,4$ А/см², количество толуола 50 г.

Как видно из таблиц, все особо отмеченные нами условия сильно влияют на выхода бромтолуола и бромистого бензила. Кроме того, было установлено, что высота слоя толуола несколько увеличивает выхода и что кислая реакция электролита весьма благоприятна для электробромирования. При начальном $r_{\text{H}}=0$ выход *A* для I имеет максимум, а выход *A*

Таблица 1

Влияние площади анода

Площадь анода см ²	Плотность тока А/см ²	Сила тока А	Получено в г				А		В	
			I	II	III	IV	I	II	I	II
5	1,6	8	35,4	11,6	25,2	3,5	37,2	12,4	12,5	3,8
20	0,4	8	31,2	26,3	19,6	6,3	33,3	28	10,1	8,6
40	0,2	8	44,7	36,1	15,1	9,1	15,8	30,5	4,8	11,7

Таблица 2

Влияние площади анода и силы тока при постоянстве числа ампер-часов

Площадь анода см ²	Плотность тока А/см ²	Сила тока А	Время синтеза в час.	Получено в г				А		В	
				I	II	III	IV	I	II	I	II
10	0,4	4	12	33,6	11,2	20,3	3,5	36,0	11,8	11,0	3,6
20	0,4	8	6	31,2	26,3	19,6	6,3	33,3	28	10,1	8,6
40	0,4	16	3	29,2	39,9	12,1	10,6	31,2	42,7	9,5	12,8

Таблица 3

Влияние плотности тока

Сила тока А	Плотность тока А/см ²	Площадь анода см ²	Время синтеза в час.	Получено в г				А		В	
				I	II	III	IV	I	II	I	II
4	0,2	20	12	15	22,6	22,3	5,4	16,1	23,4	4,9	7,5
8	0,4	20	6	31,2	26,3	19,6	6,3	33,3	28	10,1	8,6
16	0,8	20	3	41,0	33,2	14,6	7,2	49,2	35	15,1	10,1

Таблица 4

Влияние числа ампер-часов

Время опыта в час.	Количество пропущенных ампер-часов	Получено в г				А		В	
		I	II	III	IV	I	II	I	II
3	24	18,1	25,4	28,1	2,1	19,4	27,3	11,7	15,7
6	48	31,2	26,3	19,6	6,3	33,3	28	10,1	8,6
12	96	40,0	29,1	15,3	8,3	43,4	31,8	7,3	4,8

для II вначале несколько растет с кислотностью. При повышении t° до 50° A увеличивается. Увеличение плотности раствора выше 1,3 особенно благоприятно для II.

2. Электрохлорирование сероуглерода. Этот процесс, тоже никогда не изучавшийся, был выбран потому, что одной из обычных реакций, ведущих к получению четыреххлористого углерода, используемой в производстве, является реакция хлорирования сероуглерода элементарным хлором (Кольбе). Можно было надеяться, что замещение серы хлором пойдет также на аноде при действии атомарного хлора (in statu nascendi).

При изучении этого электросинтеза мы исследовали влияние тех же факторов, которые оказались особенно существенными при изучении электробромирования, обратив особенное внимание, кроме того, на температуру и кислотность.

Так как плотность CS равна 1,2633, то водный раствор должен быть соответственно тяжелее.

Испытывая растворы, содержащие CaCl_2 и HCl с плотностью от 1,35 до 1,60, мы остановились на первой плотности, так как при этом выпадение на дно продуктов было уже обеспечено и не возникало затруднений вследствие кристаллизации соли, что свойственно более крепким растворам.

Из полученных продуктов выделялись в чистом виде и определялись количественно CCl_4 , CSCl_2 , S_2Cl_2 и, кроме того, в упавшей на дно жидкости содержался непрореагировавший CS_2 , а также смесь прочих продуктов хлорирования, включая серу.

Неупоминаемые в таблицах условия опыта: количество CS_2 —50 г; высота его слоя 4 см; плотность тока—0,4 А/см²; t° 20°; плотность водного раствора 1,35; p_{H} —0; площадь анода—20 см²; продолжительность—4 часа; сила тока—8 А.

Результаты экспериментов представлены в табл. 5—8, в которых A и B обозначают выхода по веществу и по току для CCl_4 .

Таблица 5

В л и я н и е p_{H}

№ опыта	p_{H} в начале	Удельная электропроводность	Получено в г				A %	B %
			CCl_4	CSCl_2	S_2Cl_2	Прочее		
5	—0,7	1,9	17,5	0	10,5	8,6	17,5	38
1	0	1,67	20,7	3,5	6,3	4,3	20,7	45,2
6	7	1,2	4,6	8,9	5,2	1,9	4,6	10

Таблица 6

В л и я н и е t°

№ опыта	t в $^\circ\text{C}$	Получено в г				A %	B %
		CCl_4	CSCl_2	S_2Cl_2	Прочее		
7	5	3,7	3,0	5,5	3,0	3,7	8
1	20	20,7	3,5	6,3	4,3	20,7	45,2
8	35	22,1	4,5	8,3	14,3	22,1	48

Таблица 7

Влияние поверхности анода

№ опыта	Площадь анода в см ²	Плотность тока в А/см ²	Получено в г				А %	В %
			CCl ₄	CSCl ₂	S ₂ Cl ₂	Прочее		
9	40	0,2	3,3	4,1	5,1	2,5	33	60,3
1	20	0,4	20,7	3,5	6,3	4,3	20,7	45,2
10	10	0,8	8,3	5,2	8,9	13,1	8,3	18

Таблица 8

Влияние поверхности анода

№ опыта	Время синтеза	Количество ампер-часов	Получено			А %	В %
			CCl ₄	CSCl ₂	Прочее		
15	2	16	8,3	—	—	8,3	36
1	4	32	20,7	3,5	10,6	20,7	45,2
16	8	64	34,2	—	21,2	34,2	37,2

Аноды применялись платиновые. Кроме действия основных условий, подвергавшихся количественному учету и отмеченных в таблицах, были сделаны еще следующие наблюдения: количество продукта несколько возрастало при увеличении количества CS₂ и высоты его слоя; выхода на графитовых анодах несколько ниже, чем на платиновых.

В ы в о д ы. 1) Предложен метод для проведения электролиза в случае исходного жидкого вещества, нерастворимого и плохо растворимого в воде.

2) Главным принципом, лежащим в основе метода, является помещение жидкого исходного вещества сверху над раствором электролита с большей плотностью, чем исходное вещество, и с меньшей, чем продукт реакции. В случае, если продукт растворим в воде, он может быть извлечен из раствора электролита обычными способами. Рабочий электрод помещается в диафрагме типа колокола на границе двух жидкостей.

3) Применение метода к электробромированию толуола показало, что таким образом могут быть получены как бромтолуол, так и бромбензил (до 49% и 42% выхода).

4) Выхода по отношению к обоим продуктам в отдельности сильно зависят от условий опыта, приведенных в таблицах. Так, например, увеличение поверхности анода и силы тока увеличивает выхода бромбензила, так как при этом, вероятно, условия особенно благоприятствуют действию брома *in statu nascendi*; выходам бромтолуола благоприятствует увеличение плотности тока и т. д.

5) Применение графитового анода несколько снижает выхода для обоих продуктов (процента на два).

6) При электрохлорировании сероуглерода можно было получить выхода CCl₄ до величины А = 34,2% и В = 60,3%.

7) Было установлено резкое влияние на выхода CCl₄ и побочные продукты предусмотренных факторов. Особенно следует отметить, что

уменьшение плотности тока и увеличение числа ампер-часов и температуры способствуют росту выходов по веществу.

8) Было показано, кроме того, что таким образом можно получать хлорбензол и дихлорбензолы, а также хлортолуолы и продукты замещения в боковой цепи толуола.

9) Для теоретического объяснения механизма электродных процессов необходимы, конечно, специальные, более широко поставленные эксперименты.

10) Так как метод предусматривает процесс синтеза без выключения тока и опораживания аппаратов, то можно полагать, что после дальнейшей более углубленной проработки метод может быть применен для некоторых случаев производственного электролиза.

Лаборатория технической электрохимии
Московского химико-технологического института
им. Д. И. Менделеева

Поступило
2 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Брокман, Электрохимия органических соединений (1937). ² Am. Journ. of Science, **35**, 153 (1913). ³ Ber., **49**, 2473 (1916); Szper, Bull. Soc. Chim., **51**, 653 (1932).