

# 甲苯间接电氧化作用

## ——铂电极上Ag(I)在Mn(II)/Mn(III) 电偶转化过程中的催化作用<sup>①</sup>

王仲华<sup>a</sup> 邱育南<sup>b</sup> 严兴国<sup>b</sup> 华庆民<sup>a</sup> 陈贵才<sup>a</sup> 王仲权<sup>b,\*</sup>

(a. 大庆石化总厂, 大庆 163714 b. 厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 酸性溶液中铂电极表面生成的Ag(II)能氧化溶液中的Mn(II)为Mn(III), 甲苯氧化反应的速率对Ag(I)与Mn(III)皆为一级反应.

**关键词** 电化学氧化, Mn(II)离子, Mn(III)离子, Ag(I)离子

某些无机离子氧化剂如Mn(III), 能有效地氧化甲苯成苯甲醛或苯甲醇, 已转化为还原态的Mn(II)一般通过电化学氧化复原, 即在电解槽的阳极实行再生. 由于Mn(II)在阳极氧化时受到反应动力学的限制以及电极上伴随的释氧反应竞争, 使得Mn(II)氧化的电流效率受到一定程度抑制. 例如铂电极上Mn(II)的氧化只在低电流密度时才能获得高的电流效率, 电流密度超过20 mA/cm<sup>2</sup>, 效率一般只能达到80%左右. 如何提高阳极氧化时Mn(II)的电流效率就成为间接电氧化作用的问题所在.

酸性介质中Ag(I)/Ag(II)电偶在电极上的快速电子交换作用, 使得它在电极上的氧化反应几乎是可逆反应<sup>[1]</sup>, 利用这种特性, 已有报导能成功地在硫酸介质中实现Mn(II)/Mn(III)、Co(II)/Co(III)、Ce(III)/Ce(IV)电偶的氧化态转换<sup>[2]</sup>. 有关Ag(I)/Ag(II)电偶促进某些离子的氧化反应机理, 至今在认识上仍缺乏完整的模式. 此外, 所涉及的间接电氧化反应是伴随二个串联的独立反应, 电化学反应后紧接着进行化学反应, 前阶段的银离子必然会参与后阶段的化学反应. 有关银离子与Mn(III)共存时对甲苯氧化反应的影响, 尚未见到报导. 本文讨论了银离子在前后二个独立反应中的作用以及对甲苯氧化反应的影响.

## 1 实验方法

电化学实验方法同文献<sup>[3]</sup>. 以钛板为基底的铂黑电极Pt/Ti由中国科学院物质结构研究所提供, 铂涂层均匀细密, 实验过程未发现铂黑的脱落或剥离现象.

化学反应在带有恒温夹套的玻璃反应器中进行, 甲苯与Mn(III)溶液体积比一般为1:4, 在一定的恒速下强制混合二相液体. 预备实验表明, 在二者体积比从1:1.5到1:9范围内, 反应速率始终保持在恒值, 不随甲苯的数量而变化, 但随Mn(III)浓度增加而线性递增, 还随搅拌速率下降而减少, 说明所选择的实验条件已排除二相间的传质干扰. 化学反应过程用可见紫

<sup>①</sup> 本文1995-09-28收到, 1995-10-18收到修改稿

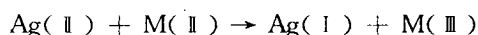
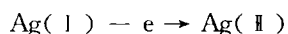
外光谱同步跟踪Mn(Ⅲ)的浓度变化表示反应速率。

采用气相色谱法分析化学反应后有机相和硫酸相中产物的组成。

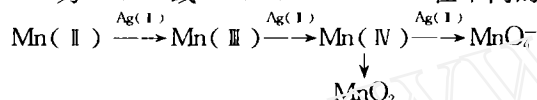
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电化学反应

a. Mn(Ⅱ)在铂电极上氧化时Ag(Ⅰ)的影响 图1示出不同电流密度下银离子浓度对电流效率的影响。低电流密度时电流效率不随银离子浓度变化而改变,始终保持较高的电流效率。电流密度较大时银离子的作用就很明显,如图1曲线2、3,当银离子浓度小于 $5 \times 10^{-3}$  mol/L时,电流效率随银离子浓度增加而快速增长,超过极值后又缓慢下降。Fleischmann曾报导银离子在铂电极上能实现快速的电子交换,所形成的Ag(Ⅱ)在酸性介质中具有较高的氧化电位<sup>[1]</sup>。Boardman等认为银离子可催化Mn(Ⅱ)、Co(Ⅱ)在铂电极上的阳极氧化,其反应式为



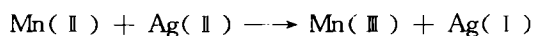
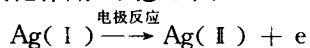
式中,M为Co(Ⅱ)或Mn(Ⅱ)<sup>[2b]</sup>,Mn(Ⅱ)在不同的反应条件下还能出现更高的氧化态:



我们的实验结果与上述吻合,并且进一步认为图1的电流效率达到极值之前,溶液中Mn(Ⅱ)的相对数量还较大,氧化反应的终端只停留在Mn(Ⅲ)。银离子浓度继续增加时,电流效率下降的原因可能是出现更高氧化态的MnO<sub>2</sub>聚集于电极表面,抑制了电极上的电荷传递。李伟善等报导在40%硫酸溶液中用Ag(Ⅰ)对Mn(Ⅱ)电催化氧化法制备活性MnO<sub>2</sub>就是很好的例证<sup>[4]</sup>。有趣的是只在铂电极上观察到银离子促进Mn(Ⅱ)的电催化氧化,铅<sup>[3]</sup>、二氧化铅电极上未发现有此特性。

b. 硫酸浓度对银离子催化作用的影响 图2曲线a为Mn(Ⅱ)在不同硫酸溶液中氧化的电流效率,在7 mol/L左右出现极值,结果与文献[3]中的铅电极行为极为相似,即先随酸浓度增加而效率提高,超过极值浓度后则适反。当溶液中含有一定数量的银离子后,曲线形状类似(曲线b),但极值向低浓度方向位移(~5 mol/L),极值前的银离子促进效应要较极值后的大,相应的电流效率提高幅度约为25%~45%不等。

c. 银离子对于Mn(Ⅱ)氧化的催化作用 Ag(Ⅰ)在8 mol/L硫酸中的循环伏安示于图3,当电位回扫至1.7 V(vs SCE)处出现还原峰,峰高随扫描速度增加而增大,峰电位基本不变,说明高价氧化态银的还原(Ag(Ⅱ) + e → Ag(Ⅰ))是扩散控制的。Ag(Ⅰ)与Mn(Ⅱ)共存时,氧化峰电位提前约0.2 V,电位回扫时Ag(Ⅰ)的还原峰则完全消失(图4)。说明由于Mn(Ⅱ)的存在导致Ag(Ⅰ)的提前氧化,同时亦使Ag(Ⅱ)的还原消失不见。根据Ag(Ⅰ)在贵金属(铂、金)电极上可能发生快速电子交换反应的特性,有理由认为当Mn(Ⅱ)与Ag(Ⅰ)共存时,Ag(Ⅰ)先在电极上进行直接的电子交换反应,生成的Ag(Ⅱ)再立即将溶液中的Mn(Ⅱ)氧化,后者的氧化速率可能相当快速,以致取代了Mn(Ⅱ)与电极上的电子交换,因此,溶液中的Ag(Ⅰ)促进了Mn(Ⅱ)的氧化作用,示意于图5。



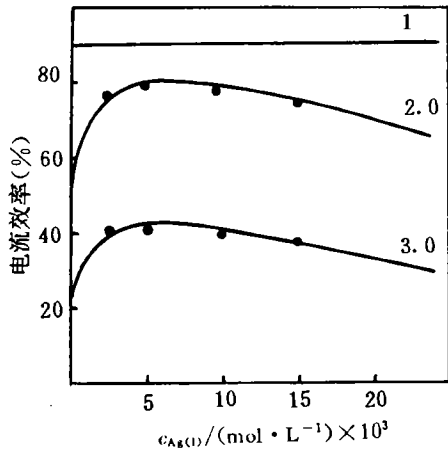


图1 Ag(I)浓度对电流效率影响  
 溶液: 0.1 mol/L Mn(II) in 8 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 温度: 65 C  
 电流密度: 1) 10; 2) 33; 3) 88 mA/cm<sup>2</sup>

Fig. 1 Effects of current efficiency on the concentration of Ag(I)

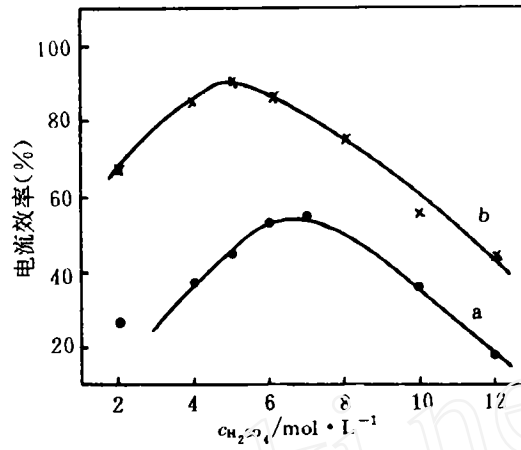


图2 电流效率与硫酸浓度关系  
 溶液: a. 0.1 mol/L Mn(II) b. 0.1 mol/L Mn(II) + 5 × 10<sup>-3</sup> mol/L Ag(I)  
 充电量: 540C, 温度: 65 C

Fig. 2 Current efficiency vs. concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

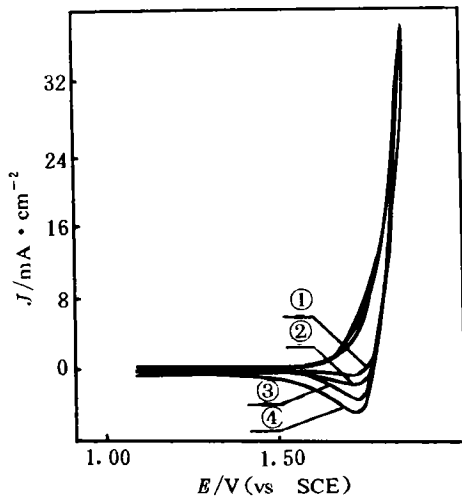


图3 含Ag(I) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的循环伏安图  
 溶液: 5 × 10<sup>-3</sup> mol/L Ag(I) in 8 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 扫描速率: 1) 100; 2) 200; 3) 300; 4) 500 mv/s

Fig. 3 The CV curve of Ag(I) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

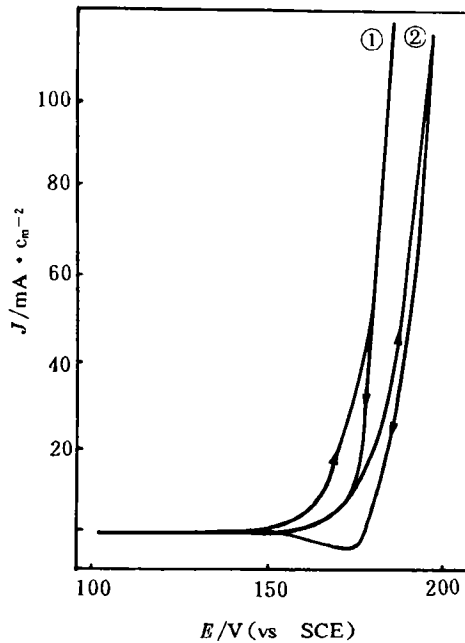


图4 硫酸溶液中Mn(II)、Ag(I)共存时的循环伏安图  
 溶液: 1) 0.1 mol/L Mn(II) + 5 × 10<sup>-3</sup> mol/L Ag(I) + 8 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2) 5 × 10<sup>-3</sup> mol/L Ag(I) + 8 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 扫描速率: 200 mv/s

Fig. 4 The CV curve of Mn(II) and Ag(I) coexistence in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

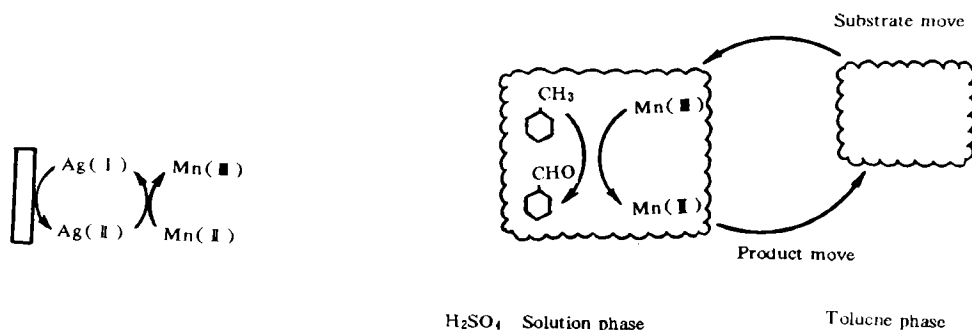


图5 铂电极上Ag(I)对Mn(II)氧化的电催化作用

图6 甲苯氧化反应途径示意

Fig. 5 Electro-catalysis role of Ag(I) to the Mn(II) oxidation at Pt electrode

Fig. 6 Scheme of the toluene oxidation

## 2.2 化学反应

a. 氧化反应速率 硫酸浓度直接影响甲苯氧化的速率, 并且还导致氧化产物分配的变化. 提高硫酸浓度能显著改善反应速率的因素可能有两个, 一是抑制Mn(III)水解( $Mn(III) + H_2O = MnOH^+ + H^+$ ), 保证了Mn(III)的反应活性. 二为增加甲苯在硫酸溶液中的溶解度. 紫外光谱示出, 随着酸浓度的增加, 表征苯环跃迁的192 nm峰也不断增强, 明确地说明甲苯溶解度随着酸浓度增加而变大. 化学反应时Mn(III)停留在硫酸相中, 它与甲苯进行反应主要是通过图6所示的传质途径, 即溶解的甲苯与Mn(III)在硫酸相中进行均相化学反应, 反应物与氧化产物通过两相间界面传输. 在一定的搅拌条件下, 甲苯在硫酸相中的溶解极限可能成为决定性因素. 具有较高溶解度时, 导致生成氧化链下游产物的机会亦相应增加. 如表1, 硫酸浓度提高后反应速率成倍增长, 相反, 浓度小于4 mol/L. 虽进行长时间反应, Mn(III)的特徵颜色仍基本没有变化.

表1 硫酸浓度对反应速率影响  
Tab. 1 The effect of concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the reaction rate

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 浓度 mol/L	Mn(III) 浓度 mol/L	甲苯量 V%	$\frac{d[Mn(III)]}{dt}$ mol/L · s
5.0	0.056	20	$0.2 \times 10^{-5}$
6.0	0.056	20	$1.0 \times 10^{-5}$
8.0	0.056	20	$5.4 \times 10^{-5}$

在一定硫酸浓度下, 甲苯氧化反应的速率与Mn(III)浓度成线性关系(图7), 反应对Mn(III)浓度是一级反应. 固定Mn(III)浓度, 反应速率与Ag(I)浓度亦呈线性关系(图8), 直线的截距恰好与无Ag(I)的反应速率相吻合, 这表明甲苯氧化反应可能同时存在非催化和催化两个途径. 硫酸溶液中Mn(II)量是过剩的, 并且Ag(I)与Mn(II)浓度有二个数量级的差异, 因此溶液中已不可能存在Ag(II), 这就排除了Ag(II)直接氧化甲苯的可能性. 氧化反应的催化

途径可能是Ag(I)与Mn(III)协同氧化作用的结果. Ag(I)作为苯环的吸附中心, Mn(III)为苯环侧链的脱氢中心. 侧链C-H键的σ电子由于对称性匹配可以和苯环的大π轨道重叠, 引起电子离域, 这种称为超共轭效应的结果使得侧链C-H键强度被削弱. 甲苯与Ag(I)络合后, 电荷向中心离子转移造成C-H键被进一步削弱, 更有利于Mn(III)脱氢中心的进攻.

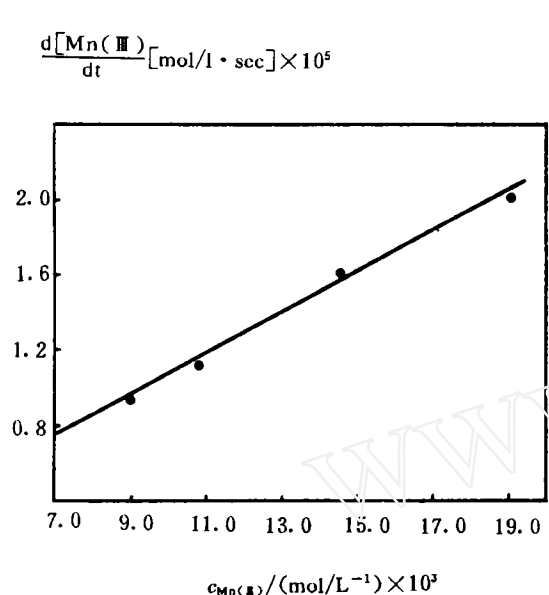


图7 Mn(III)浓度对反应速率影响

溶液: 6 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
甲苯: 20 v%  
温度: 40 °C

Fig. 7 Influence of the Mn(III) concentration on reaction rate

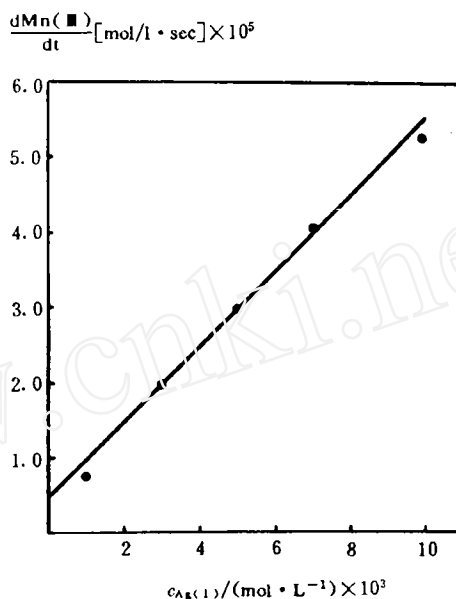
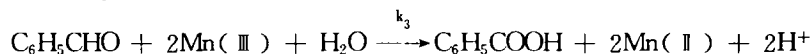
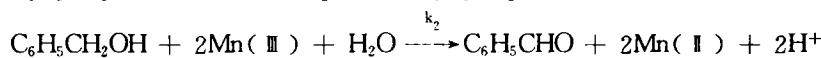
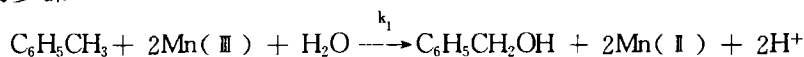


图8 Ag(I)浓度对反应速率影响

溶液: 0.025 mol/L Mn(III) + 6 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
甲苯: 20 v%  
温度: 40 °C

Fig. 8 Influence of the Ag(I) concentration on reaction rate

b. 氧化反应的产物分布 硫酸溶液中如仅含锰离子, 甲苯氧化反应的产物一般只检出苯甲醛. 如溶液中兼含银离子, 则除了苯甲醛以外还发现有苯甲醇, 并随银离子浓度提高, 后者的得率亦跟着上升, 相应的苯甲醛则逐步下降. 利用银离子的这种作用来调节苯甲醛与苯甲醇的产物比, 在实用上是有意义的. Wendt 等曾报导硫酸溶液中甲苯均相氧化可分为三个独立又相互串联的步骤<sup>[5]</sup>:



60 °C 时  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  反应速率常数分别为 2.0、0.5、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $k_1 > k_2$ , 但二者相差不大, 与  $k_3$  则都相差 2~3 个数量级. 化学反应实验是在二相体系中进行, 按照图 6 示意的反应

模式,甲苯既是反应物,又充当反应产物的萃取剂,其数量是远过剩的,在反应进程中随时将氧化产物从硫酸相中取出而脱离反应体系.因此在一般情况下从甲苯相与硫酸相中未能检出苯甲酸是合理的.含银离子溶液由于 $\text{Ag}(\text{I})$ 与甲苯络合后,侧链 $\text{C-H}$ 键强度被削弱, $\alpha\text{-H}$ 进一步活化使得 $k_1$ 可能远大于 $k_2$ ,从而导致氧化产物中苯甲醇含量明显提高.

## An Indirect Electrochemical Oxidation of Toluene ——Catalytic Effects of $\text{Ag}(\text{I})$ on $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{III})$ Couple Transition at Pt Electrode

Wang Zhonghua<sup>a</sup>    Qiu Yunan<sup>b</sup>    Yan Xingguo<sup>b</sup>

Hua Qingmin<sup>a</sup>    Chen Guacai<sup>a</sup>    Wang Zhongquan<sup>\*b</sup>

(a. Daqing petrochemical Complex, Daqing 163714    b. Dept. of chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** The Catalytic effects of  $\text{Ag}(\text{I})$  on toluene oxidation by  $\text{Mn}(\text{III})$  as well as the anodic generation of  $\text{Mn}(\text{III})$  were investigated. The rates of toluene oxidation were first order with respect to both  $\text{Ag}(\text{I})$  and  $\text{Mn}(\text{III})$ .  $\text{Ag}(\text{II})$  formed on the surface of the platinum anode when  $\text{Ag}(\text{I})$  was present in the anolyte, which catalyzed the  $\text{Mn}(\text{II})$  to  $\text{Mn}(\text{III})$  in solution.

**Key words** Electrochemical oxidation, Manganic ion, Manganous ion, silver ion

### References

- 1 Fleischmann M, Pletcher D, Rafinski A. The kinetics of the silver(I)/silver(II) couple at a platinum electrode in perchloric and nitric acids. *J. Appl. electrochem.* 1971, 1:1~7
- 2 a. Jow J J, Chou T C. Catalytic effects of the silver ion on the indirect electrochemical oxidation of toluene to benzaldehyde using  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  as mediator. *J. Appl. Electrochem.* 1988, 18:298~303  
b. Boardman D W, Jiang L C, Pletcher D. The Catalysis of the anodic oxidation of cobalt(II) and manganese(II) by silver(I) in aqueous sulphuric acid. *J. Electroanal. Chem.* 1983, 149:49~56
- 3 王仲华, 华庆民, 陈贵才, 王仲权, 邱育南, 严兴国. 甲苯间接电氧化作用-铂电极上 $\text{Mn}(\text{II})$ 的阳极氧化. *电化学*, 1995, 2:202~208
- 4 李伟善, 江琳才. 电催化间接氧化法制备活性二氧化锰. *应用化学*, 1989, 6:86~88
- 5 Wendt H., Schneider H. Reaction Kinetics and reaction techniques for mediated oxidation of methylarenes to aromatic ketones. *J. Appl. Electrochem.* 1986, 16:134~146