



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222175

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 43/40

(22) Přihlášeno 01 07 80
(21) (PV-4694-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 02 07 79
(054130) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 05 85

(72) Autor vynálezu

KYRIACOU DEMETRIOS, CLAYTON, EDAMURA FRED YOSHIHIRO, CONCORD,
LOVE JIM, WALNUT CREEK (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

THE DOW CHEMICAL COMPANY, MIDLAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy 3,4,6-trichlor- nebo 3,5,6-trichlor- 2-pikolinové kyseliny

Elektrolytickou redukcí tetrachlor-
-2-pikolinové kyseliny v bazickém vodném
roztoku na aktivované stříbrné katodě se
připraví 3,4,6- a 3,5,6-trichlorpikolinové
kyseliny, které mohou být dále redukovány
na 3,6-dichlorpikolinovou kyselinu, které
jsou vysoce účinnými herbicidy.

3,6-Dichlorpikolinová kyselina (dále 3,6-D) je vysoce účinný regulátor růstu rostlin, který lze připravit kyselou hydrolýzou 3,6-dichlor-2(trichlormethyl)-pyridinu.

Nicméně plné využití 3,6-D vyžaduje vývoj účinnějších a ekonomičtějších metod syntézy, než je příprava a hydrolýza odpovídající trichlormethylsloučeniny.

US patent č. 3 694 332 uvádí, že chlor v poloze 4 v tetrachlor-2-kyanopyridinu lze nahradit vodíkem, jestliže se tato látka rozpustí v neutrálním nebo kyselém elektrolytu (nezbytná je přítomnost vody) v organickém rozpouštědle a podrobí elektrolytické redukci na rtuťové (nebo olovené katodě). Tento patent také uvádí, že tuto metodu lze použít k redukci pentachlorpyridinu na 2,3,5,6-tetrachlorpyridin (za současného vzniku malého množství neidentifikovaného trichlorpyridinu). Použití silnýchází jako elektrolytu je v tomto patentovém postupu pokládáno za pravděpodobnou příčinu hydrolýzních reakcí.

Nejsou známy žádné další související doklady o tomto problému mimo výše uvedených. V těchto bylo opomenuto, že tetrachlor-2-pikolinová kyselina (dále "tet-kyselina") může být selektivně redukována na 3,6-dichlor-kyselinu (3,6-D) nebo na trichlorkyselinu, která redukcí poskytne 3,6-D. Pokusy selektivně redukovat několik dalších polychlorpyridinkarboxylových kyselin ve vodných bazických roztocích byly neúspěšné i při použití stříbrné elektrody. Podobně byly neúspěšné pokusy takto redukovat různé chlorované deriváty kyseliny benzoové a fenolů.

3,5,6-Trichlorpikolinová kyselina (3,5,6-T) je také známá jako látka s herbicidní účinností, ale ekonomicky realizovatelná metoda výroby nebyla dosud publikována.

Pro vysokou reaktivnost chloru v poloze 4 polychlorpyridinových látkách bylo skutečně velice obtížné navrhnout způsob praktické výroby 3,4,6-trichlorpikolinové kyseliny (3,4,6-T).

Tento vynález poskytuje vhodný a ekonomický způsob výroby 3,6-dichlorpikolinové kyseliny za použití 3,4,5,6-tetrachlorpikolinové kyseliny jako výchozí látky pro přípravu 3,6-D, nebo její směsi s 3,4,6- a 3,5,6-trichlorpikolinovou kyselinou pomocí elektrolytické redukce.

Postup podle vynálezu se provede bez pomoci organických rozpouštědel i v případě, nízké rozpustnosti kyseliny ve vodném prostředí.

Konkrétněji, tento vynález poskytuje způsob elektrolytické redukce kyseliny tetrachlorpikolinové, 3,4,6-trichlorpikolinové nebo 3,5,6-trichlorpikolinové, kde nerozdělená část roztoku kyseliny slouží jako katolyt a anolyt a kde jednoduchým způsobem lze převést tetrachlor-2-pikolinovou kyselinu na v podstatě čistou 3,6-D při výtěžku nejméně 90 %.

Mimoto tento vynález dále poskytuje praktický způsob výroby 3,5,6-trichlorpikolinové kyseliny společně s menším množstvím 3,4,6-izomeru z tetrachlor-2-pikolinové kyseliny.

Nyní se zjistilo, že atom chloru jako substituent v poloze 4 nebo 5 tetrachlor-, 3,4,6-trichlor- nebo 3,5,6-trichlor-2-pikolinové kyseliny lze selektivně nahradit vodíkem průchodem stejnosměrného elektrického proudu od anody ke katodě bazickým vodným roztokem této pikolinové kyseliny, jestliže se použije katody s mikrokrytalickou vrstvou stříbra, vytvořenou elektrolytickou redukcí částic koloidního hydratovaného kysličníku stříbrného za přítomnosti vodné báze.

Nyní se zjistilo, že směs produktů, získaných redukcí tet-kyseliny se skládá převážně z jednoho izomeru (až do asi 99 % molárních), který se dostupnými metodami jeví jako 3,5,6-T. Za rovnovážnou složku tohoto produktu se pokládá 3,4,6-izomer.

V současné době není znám způsob, jak upravit redukci tet-kyseliny ve prospěch zvýšení poměru 3,4,6-T ve směsi trikyselin. Ale i separace a nahromadění 3,4,6-T jakožto vornovážného, skutečně malého množství vedlejšího produktu v průběhu výroby 3,6-D je úkol, který je nad současnými schopnostmi v daném oboru.

Předmětem vynálezu tedy je způsob přípravy 3,4,6-trichlor- nebo 3,5,6-trichlor-2-pikolinové kyseliny z tetrachlorpikolinové kyseliny, nebo 3,6-dichlorpikolinové kyseliny z uvedených trichlorpikolinových kyselin, vyznačující se tím, že se elektrolyticky redukuje tetrachlorpikolinová kyselina a/nebo 3,4,6-trichlor- nebo 3,5,6-trichlor-2-pikolinová kyselina průchodem stejnosměrného elektrického proudu ke katodě, která má povrchovou vrstvu mikrokryсталů stříbra vytvořenou elektrolytickou redukcí koloidních hydratovaných částic kyslíčnicku stříbrného za přítomnosti vodné báze a jejíž relativní potenciál vzhledem k nasycené kalomelové elektrodě je od -0,8 do -1,8 voltu, přičemž proud prochází od anody mající vzhledem ke katodě kladný potenciál a proudová hustota činí 0,005 až 0,85 ampér na cm^2 navrženého povrchu katody, míchaným bazickým vodným roztokem výchozích pikolinových kyselin o pH nejméně 13, při teplotě od 5 do 60 °C, který obsahuje nejméně 0,08 hydroxylových iontů na přítomný chloridový ion.

Roztok má teplotu v rozmezí od 5 do 60 °C a jeho pH je, jak bylo uvedeno, nejméně 13.

Katoda představuje tvarovaný elektrický vodič v těsném kontaktu s vodou a s metastabilní nehybnou vrstvou nahromaděných mikrokryсталů stříbra obsahujících hydroxylové ionty, vytvořenou redukcí koloidních hydratovaných částic kyslíčnicku stříbrného za přítomnosti vody a hydroxylových iontů. Tato katoda má relativní potenciál vzhledem k nasycené kalomelové referenční elektrodě od -0,8 do -1,8 voltu.

Anoda, která má pozitivní potenciál vzhledem ke katodě je taková, aby proudová hustota byla od 0,005 do 0,85 ampér na cm^2 navrženého povrchu.

Tak dojde ke tvorbě aniontů tetra- nebo trichlor-2-pikolinové kyseliny na katodě a kyslíku na anodě.

Použití porézní přepážky mezi katolytem a anolytem není potřebné a nerozdělený roztok slouží jak jako katolyt tak jako anolyt.

V méně preferovaném postupu podle vynálezu:

- je redukční směsí suspenze nerozpuštěných částic kyseliny tetrachlorpikolinové v nasyceném roztoku této kyseliny ve vodném roztoku hydroxidu alkalického kovu,
- nejprve se vnese veškerá kyselina (ve formě báze nebo jako sůl) a veškerý hydroxid a tato směs je ve formě suspenze,
- na počátku je počet molů kyseliny a soli na ekvivalent hydroxylových iontů v rozmezí od 0,1 do 0,2,
- elektrolýza probíhá až je nejméně 90 % kyseliny převedeno na odpovídající bazickou sůl 3,6-D.

V preferovanějším způsobu podle vynálezu, tri- nebo tetrachlorpikolinová kyselina a/nebo báze se přidává během průběhu redukce.

Preferovaným anodovým materiálem ve všech variantách tohoto vynálezu je grafit.

V rozsahu tohoto vynálezu je také elektrolyzátor, ve kterém je katoda specifikována výše a je ponořena v katolytu skládajícím se z roztoku 3,4,6- nebo 3,5,6-trichlorpikolinové kyseliny a/nebo 3,4,5,6-tetrachlorpikolinové kyseliny ve vodné bázi.

K úspěšnému provedení postupu podle vynálezu je nutné, aby použitá katoda byla aktivní stříbrná elektroda výše definovaná.

Nezbytné fyzikálně-chemické vlastnosti metastabilní stříbrné vrstvy závisí na její tvorbě za přítomnosti hydratovaných hydroxylových iontů a jejich zahrnutí do této vrstvy.

V prvním provedení této katody je aktivní stříbrná vrstva nanесena na povrch tvarovaného vodiče. V druhém provedení je aktivní vrstva tvořená stříbrným práškem udržována v roztoku pomocí membrány propouštějící kapalinu a samotný vodič je obklopen tímto práškem (alespoň částečně) anebo tvoří obal obklopující tento prášek. V obou provedeních se vodič výhradně skládá ze stříbra, nebo je stříbrem potažen, například je tvořen monolytickým stříbrem nebo jde o kombinovaný vodič skládající se z vodivého jádra potaženého stříbrem.

V prvním způsobu provedení katody se může mikroskopický vzhled aktivní povrchové vrstvy lišit (podle vlastností, podkladu a způsobu redukce kysličníku stříbrného). Například mikrokrystaly stříbra lze nahromadit těsným plněním za současné tvorby množství jednoduchých a dělených dutin nebo dendritů vycházejících z vodiče a procházejících do povrchové vrstvy anebo volným plněním vytvářejícím oddělené částice vzájemně se pohybující a ulpívající na povrchu jako porézní houbovitý povlak přizpůsobující se povrchu podkladu.

Ve druhém způsobu provedení katody jsou nejprve vzniklé částice stříbra (redukci částic kysličníku stříbrného) v přímém kontaktu s vodičem a působí jako část vodiče pro tvorbu další vrstvy částic, atd. Obdobně není kontakt mezi vodičem a práškovitými částicemi přímý a elektrické vedení je zprostředkováno pomocí částic stříbra.

Částice kysličníku stříbrného, ze kterých vzniká aktivní vrstva stříbra, lze vytvořit v bezprostředním okolí vodiče pomocí anodické oxidace stříbrného vodiče, nebo je lze vytvořit odděleně a převést do katolytu např. mícháním.

Vzhledem k nežádoucímu účinku určitých kovových iontů majících sklon se vylučovat na katodě, je zřejmě žádoucí určitá deaktivace mikrokryсталické vrstvy stříbra při výrobě kyselin trichlorpikolinových. Počáteční redukce tet-kyselin na trichlormeziproducty probíhá snadnější než další redukce na 3,6-D. Použitím méně aktivní elektrody dojde ke zvýšení selektivity reakce vzhledem k tvorbě trichlorsloučenin.

Vhodnými materiály pro anodu pro provedení uvedeného vynálezu jsou látky inertní, tj. látky, u kterých nedochází k nežádoucí reakci s jakoukoli složkou katolytu (nebo s kyslíkem) v nepřiměřeném rozsahu. Nicméně 90procentní nebo lepší výťažky 3,6-D byly dosaženy pouze s anodami skládajícími se v podstatě z grafitu. Je to zřejmě, protože dekarboxylace (oxidace polychlorpyridinkarboxylátových aniontů) má sklon se objevovat na anodách skládajících se z jiných látek.

V další části bude posouzeno složení vhodných katolytů (redukovaných směsí) pro provedení podle vynálezu. Katolyt musí zahrnovat vodnou fázi obsahující jak hydroxidové ionty, tak anionty polychlorpikolinové kyseliny, která má být redukována. Tato fáze může také obsahovat rozpuštěné soli 3,6-D a takové vedlejší produkty, které mohou vznikat v průběhu redukce.

Obvykle hydroxidové ionty (a požadované kladné ionty) poskytuje hydroxid alkalického kovu. Nicméně lze však použít jakýkoli další vhodný zdroj hydroxidových iontů a kladných iontů. Zvláště preferovaným zdrojem hydroxidových iontů je hydroxid sodný (zde báze). Obchodně dostupný "čistý" (rtuťový elektrolyzátor) 50% vodný roztok hydroxidu sodného se ukázal jako uspokojivý. Pro výrobu 3,6-D je zvláště výhodné, aby katolyt (jeho vodná fáze) obsahoval alespoň méně než asi 20 ppm celkových iontů obecných kovů, ale obecně se nepožaduje použití hydroxidů reagenční čistoty.

Katolyt může také obsahovat další fázi obsahující 3,4,6-T, 3,5,6-T nebo tet-kyseliny, dispergovanou nebo suspendovanou ve vodné fázi. Výhodné je, aby ani tato fáze, ani vodná fáze neobsahovala žádné podstatné množství dalších organických látek. Při tom rozpuštění

nezneutralizované polychlorkyseliny nebo polychlorkyselin v organickém rozpouštědle, které je v podstatě nemísitelné s vodnou fází, ale umožňuje převedení dostatečného množství této kyseliny do vodné fáze a tak ji udržuje v nasyceném stavu s touto kyselou solí, která má být redukována, se považuje za proveditelný způsob. To platí ovšem s výhradou, že spojením rozpouštědel nevzniknou nerozrazitelné emulze.

Podobně může vodná fáze zahrnovat jedno nebo více rozpuštěných organických rozpouštědel takových vlastností a v takovém množství, která nemají nežádoucí vliv na katodu, na elektrodové reakce a na získání produktu, nepřiměřeném rozsahu. Je přímou výhodou tohoto vynálezu, že nejsou požadována běžná rozpouštědla, která jsou všeobecně hořlavá a často toxická anebo podléhají tvorbě peroxidů.

V současně preferovaném způsobu provedení se substrátová kyselina (kyselina, která má být redukována), postupně přidává ke katolytu ve formě upráškované pevné látky. Je výhodné, jestliže se tato pevná látka převede před přidáním do elektrolyzáru do formy kaše pomocí částí katolytu (nebo vodné fáze). Zjistilo se, že nerozpuštěné částice tet-kyseliny mají při smočení vodnou fází sklon se shlukovat do obtížně rozrušitelných chuchvalců. Tyto částice mají také sklon tvořit pěnu (na kterou nemají vliv odpěňovadla), jestliže se dostanou do styku s plyny uvolňovanými při redukcí. Obě tyto obtíže se značně zmenší pomalým přidáváním kyseliny, ideálně rychlostí rovnou rychlosti, kterou rozpuštěná sůl kyseliny podléhá redukcí.

Pro získání vysokých výtěžků 3,6-D má podstatný význam, aby se pH vodné fáze katolytu udržovalo na hodnotě 13 nebo vyšší během reakce. Z tohoto hlediska je také nezbytné, aby číselný poměr hydroxidových iontů k chloridovým iontům nepoklesl výrazně pod 0,6 (hmotnostní poměr OH^-/Cl^- 0,3). Jinak se mohou na anodě tvořit znatelná množství produktů oxidace chloridových iontů (například chlornanu) a dekarboxylovaných chlorpyridinů.

Podobně jsou předcházející podmínky pro hodnoty pH a poměry OH^-/Cl^- požadovány, jestliže se použije postup podle vynálezu k výrobě 3,4,6-T a 3,5,6-T z tet-kyseliny.

Je výhodné, aby se poměr ekvivalentů OH^- k Cl^- udržoval při hodnotě 1 nebo vyšší.

Obvykle se nejnižší poměr OH^-/Cl^- , při kterém se reakce uskuteční, objeví právě před koncem redukce, tj. jestliže většina iontů OH^- bude spotřebována a vznikne maximum iontů Cl^- . V kterémkoli stupni reakce bude minimální hodnotou, na kterou může poměr klesat, taková hodnota, která se získá, jestliže se nechá redukce probíhat, dokud veškerá vnesená tri- a/nebo tetrachlorkyselina není redukována na 3,6-D. Tato minimální hodnota je rovna $(a - 3b - 2c) \div (2b + c + d)$, kde a znamená gramionty vloženého OH^- , b znamená grammolekuly vložené tet-kyseliny, c znamená grammolekuly 3,4,6-T a/nebo 3,5,6-T vložené a d znamená gramionty vnesených iontů Cl^- (původně přítomných). Jestliže výrazy c a d budou rovny nule, redukuje se předcházející výraz na $(a - 3b) \div 2b$. Jestliže budou rovny nule výrazy b a d, redukuje se výraz na $(a - 2c) \div c$.

V definici výše uvedeného vztahu je zahrnut předpoklad, že nedochází k žádné vedlejší reakci a výše uvedený vztah je proto teoretické minimum, kterého se dosáhne jen vyjimečně. Nicméně ve většině případů se nebude tento skutečný získaný nejnižší poměr OH^-/Cl^- značně lišit od teoretického minima. Proto lze tento výraz použít jako praktické kritérium relativních množství báze a substrátu kyseliny nebo kyselin použitých v dané redukcí.

Tak, jestliže má být tet-kyselina převedena na 3,6-D ve vysokém výtěžku, počet grammolekul tet-kyseliny, které lze vnést na gramion vneseného OH^- , bez podstatného snížení poměru OH^- k Cl^- pod 0,6, zjistí se tak, že se položí 0,6 rovno $(1 - 3b) \div 2b$ a řešením této rovnice pro b; např. b = 0,24. Podobně, jestliže má být 3,5,6-T převedena na 3,6-D a poměr OH^-/Cl^- se má udržovat nejmeně 0,6, pak $0,6 = (1 - 2c) \div c$ a c = 0,38, to znamená, že má být vneseno ne více než 0,38 grammol 3,5,6-T na gramion vneseného OH^- .

Dosud nebylo dosaženo redukce tet-kyseliny na 3,4,6-T bez současného vzniku 3,5,6-T a 3,6-D ve značných množstvích. Obecný výraz pro teoretický konečný poměr OH^-/Cl^- je v tomto případě dán výrazem $(a - b/3x + 2y + z)/(b/2x + y + d)$, kde a, b a d jsou definovány výše a x, y, jsou molární frakce tet-kyseliny převedené na 3,6-D a "trikyselinu" a z je molární frakce nepřevězené tet-kyseliny. Tak v typické reakci poskytuje 1 grammol tet-kyseliny směs, ve které $z = 0,1$, $x = 0,5$ a $y = 0,4$. Jestliže bude původní obsah iontů Cl^- nulový a předpokládáný teoretický konečný poměr OH^-/Cl^- bude 0,8, pak a, množství požadovaných iontů vsádky OH^- , které se nalezne z rovnice

$$0,8 = (a - 1/1,5 + 0,8 + 0,1)/(1,1 + 0,4) = (a - 2,4) + 1,4$$

je nejméně 3,52 gramiontů (nebo například 3,52 grammolů hydroxidu alkalického kovu), tj. tento molární poměr tet-kyseliny k hydroxidu by neměl převyšovat 1/3,52 neboli 0,284.

Z příkladu 6c (v této přihlášce) je zjevné, že dokonce při teoretickém minimálním nebo konečném poměru tak nízkém jako je 0,08, lze převést tet-kyselinu na 3,6-D v 77% výťažku. V druhém extrému, jestliže nejsou přítomny žádné chloridové ionty, je poměr OH^-/Cl^- na počátku redukce roven nekonečnu; z toho vyplývá, že neexistuje horní limit tohoto poměru.

Jestliže se jako zdroj hydroxidových iontů použije NaOH (a tet-kyselina je pouze vložená polychlorpikolinová kyselina), měl by se celkový hmotnostní poměr tet-kyseliny ke vnesenému NaOH pohybovat v rozmezí od 0,5 do 2,1, ale výhodně od 0,65 do 1,3. Odpovídající molární poměry jsou v rozmezí od 0,075 do 0,32 a výhodně od 0,1 do 0,2. Při použití hydroxidů alkalických kovů se všeobecně aplikují rozmezí uvedená na druhém místě.

Koncentrace látky poskytující hydroxidové ionty v katolytu, se může pohybovat od minimální hodnoty požadované pro hodnotu pH rovnou 13 až k hodnotě, při které se stane rozpustnost soli tet-kyseliny této použité báze nevýhodně nízkou. V případě použití hydroxidu sodného je toto rozmezí od 0,4 hmotnostních procent do 15 hmotnostních procent. Výhodné rozmezí pro hydroxid sodný je od 5 do 7 hmotnostních procent (2,1 až 3,0 hmotnostních procent OH^-). Při vyjádření pomocí molů jsou tato rozmezí od 0,1 do 3,75 a výhodně od 1,25 do 1,75 grammol hydroxidu sodného na 1 000 gramů katolytu (voda, hydroxid sodný, kyselina). Přibližně stejná rozmezí se považují za vhodná pro další hydroxidy alkalických kovů.

Relativní množství 3,4,6-T, 3,5,6-T anebo tet-kyseliny, které může katolyt obsahovat ve formě nerozpuštěné látky, by nemělo převyšovat 12 hmotnostních procent katolytu. Při vyšších hodnotách je suspenze nevýhodně viskózní. Soli tri- a tet-kyselin (jako jsou například sodné soli) jsou rozpustné v silných vodných bázích (například v 10procentním hydroxidu sodném) pouze v rozsahu několika hmotnostních procent, takže celkový obsah nepřevězené kyseliny (rozpuštěné a nerozpuštěné) nebude všeobecně převyšovat 15 hmotnostních procent. Ovšem další tri- nebo tet-kyselinu lze přidat během reakce pokud tím nedojde ke snížení poměru OH^-/Cl^- pod 0,08. Podobně lze přidat další množství látky sloužící jako zdroj hydroxylových iontů, ale katolyt si musí udržet dostatečnou tekutost a rozpouštěcí schopnost (pro sůl kyseliny) zajišťující míchatelnost a přiměřenou reakční rychlost.

Jestliže veškeré množství polychlorpikyseliny tvořící vsádku nebude vneseno do katolytu na počátku, může být zbytek přidán ve formě volné kyseliny nebo ve formě soli s použitou bází společně s dalším podílem báze, který může být požadován k zajištění toho, aby poměr OH^-/Cl^- neklesl příliš nízko.

Zjistilo se, že 4-chlor substituent tet-kyseliny (nebo 3,4,6-T) má sklon podléhat bazické hydrolyze dokonce při teplotě místnosti. Z toho vyplývá, že bazický vodný roztok takové polychlorpikolinové kyseliny, která má být elektrolyzována, by měl být buď čerstvě připraven nebo uchováván v chladu.

Vhodné teploty této elektrolýzy se obecně pohybují v rozmezí od 5 do 60 °C. Při teplotách nad 50 °C se objevují vedlejší reakce (například hydrolýza) v takovém rozsahu, že vážně ovlivňují výtěžky, komplikují získávání 3,6-D a kyslíku a přítomné vedlejší produkty působí potíže a při teplotách pod 10 °C je rozpustnost tet-kyseliny nežádoucím způsobem nízká. Výhodné rozmezí teplot je od 20 do 40 °C a zvláště výhodné rozmezí je od 34 do 36 °C.

Vhodné reakční doby pro převedení tet-kyseliny na 3,6-D z 90 % nebo výše se pohybují od 12 hodin (při 20 °C) do 3,5 hodin (při 40 °C). Doby nad 10 hodin vedou k přerodukování anebo k vedlejším reakcím (zejména při teplotách nad 30 °C).

Rychlost redukce 3,4,6-T a 3,5,6-T klesá značně v pozdějších fázích této reakce, takže vhodné reakční doby se významně nezkrátí při použití tri-kyselin jako pořadem vytvořených výchozích látek. Nicméně, je-li požadována tvorba 3,4,6-T a 3,5,6-T (a 3,6-D) z tet-kyseliny, jsou vhodné podstatně kratší reakční doby. Tak při potenciálu katody -1,3 voltu a teplotě od 25 do 28 °C může směs produktů obsahovat (v závislosti na aktivitě katody) až 55 molárních procent trichlorkyselin, asi 40 molárních procent 3,6-D a asi 5 molárních procent tet-kyseliny po dvou hodinách reakce. Po 3 až 3,5 hodinách reakce budou přítomna přibližně stejná množství "trikyselin" a 3,6-D a v podstatě žádné množství tet-kyseliny.

Požadavky na elektrický obvod pro tuto elektrolýzu jsou následující:

Potenciál katody vzhledem k standardní nasycené kalomelové referenční elektrodě má být v rozmezí od -0,8 do -1,8 voltu, pro přípravu 3,6-D je výhodně tento potenciál v rozmezí od -1,2 do -1,5 voltu a potenciál od -1,3 do -1,4 voltu se jeví jako optimální. Pro přípravu 3,4,6-T a 3,5,6-T (redukci tet-kyseliny) se jeví být lepším potenciál od -0,8 do -1,2 voltu; viz příklad-11.

Při potenciálu katody -1,3 voltu je produkováno množství vodíku (na katodě elektrolýzou vody) se spotřebou nejméně 5 procent procházejícího proudu. Při potenciálech katody negativnějších než -1,5 voltu se zvýrazní vývin vodíku a podíl spotřebovaného proudu může přesahovat 10 procent.

Proudová hustota, v ampérech na cm^2 navrženého povrchu katody (stranou nejbližší k anodě) má být v rozmezí od 0,005 do 0,085; 0,08 se jeví jako optimální hodnota, tj. umožňuje vysoký stupeň konverze tet-kyseliny (nebo tri-kyseliny) bez podstatné anodické oxidace jejich redukčních produktů.

Napětí článku (potenciálový rozdíl mezi anodou a katodou) je určeno (pro daný tok proudu) odporem článku a je udržováno na tak nízké hodnotě, jaká je vhodná pro praktické provedení. Tento potenciál bude mít obvykle hodnotu asi 2 voltů.

Proudové výtěžky lepší než 90 procent byly dosaženy v praktickém provedení tohoto vynálezu v laboratorním měřítku. V poloprovozním měřítku byl dosud typičtější 70 až 80-procentní výtěžek.

Jestliže se zvolí k oddělení katolytu a anolytu použití průlinčité přepážky, jako je diafragma nebo průlinčitá keramická nádoba, může se anolyt skládat z jednoduché vodné báze, jako je například 10procentní vodný roztok hydroxidu sodného. Je zvláště výhodné nepoužívat přepážky, to znamená ponořit jak anodu tak katodu do jediného neděleného objemu bazického vodného roztoku soli tet-kyseliny.

K účinnému provedení elektrolýzy je nezbytné, aby katolyt (a anolyt) byl dostatečně míchán, například pomocí magnetického míchadla. Svislé míchání nebo intenzivní míchání není nezbytné, ale stupeň míchání by měl být takový, aby se žádná objemová část roztoku ne-lišila obsahem polychlorpikolinátu nebo obsahem hydroxidových iontů od průměrného obsahu celého roztoku o více než několik procent.

Vhodné elektrolyzéry pro praktické provedení vynálezu se skládají z aktivní stříbrné elektrody dříve definované, anody, výhodně grafitové, standardní referenční elektrody (jako je nasycená kalomelová elektroda s Lugginovou kapilárou) umístěná tak, aby se právě dotýkala katody, prostředků pro míchání, jako je magnetické míchadlo, prostředků pro jímání (oddělení) plynů uvolněných na katodě a na anodě, zařízení - jako je potenciostat - pro indikaci a udržování katodového napětí a napětí článku, a páru elektrického vedení pro připojení zdroje stejnosměrného proudu. Všechny části elektrolyzéry, které přicházejí do styku s katolytem (anolytem) by ovšem měly být odolné vůči základním vodným roztokům solí, nebo by přinejmenším neměly poskytovat kovové ionty, které by se vylučovaly na katodě. Materiály, které byly ověřeny, nebo se pokládají za vhodné pro použité nádoby elektrolyzéry jsou sklo, postříbřené kovy, Lucite, grafit a další látky běžně užívané v chloraalkalických elektrolytických člancích.

Obecně je výhodné použití válcovité katody (jako je například válcovitá, stříbrná mřížka 20 mesh/o otvoru 0,84 mm) obklopující středovou anodu, jejíž tvar může být obdobný nebo i odlišný od tvaru katody a která je umístěna asi 1 až 2,5 cm od katody. Nicméně nádoba elektrolyzéry, pokud se skládá z vodivého materiálu jako je grafit, může také působit jako anoda obklopující katodu. Podobně může působit stříbrná nebo postříbřená elektrolytická nádoba. (Jestliže je nádoba vodivá je třeba brát v úvahu příslušná bezpečnostní opatření jako jsou izolace a uzemnění).

Výhodné je, jestliže je elektrolyzér opatřen zařízením pro změnu polaritu (pro aktivaci a nebo reaktivaci katody) a zařízením pro udržování teploty, jako je vodná lázeň ovládaná termostatem.

Oddělení plynů uvolněných na elektrodách se snadno dosáhne běžným způsobem. Zpracování reakční směsi (katolyt/anolyt) pro získání 3,6-D je jednoduché a přímé. 3,6-D se vysráží jako volná 3,6-D kyselina okyselením na pH 0,5, například koncentrovaným vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, a pak se oddělí filtrací nebo rozpuštěním v organickém rozpouštědle (například v dichlormethanu), které je prakticky nemísitelné s vodou. Surovou 3,6-D lze získat v množstvích rovných 90 až 99 procentům teoretického výtěžku při čistotě až asi 98procentní, odpařením dichlormethanu. 3,4,6- a 3,5,6-trichlor-2-pikolinové kyseliny lze odstranit rekrystalizací surového produktu z vodného rozpouštědla (jako je například voda, solanka nebo vodný alkoholický roztok), odstraněním rozpouštědla a opakováním redukce. V těch případech, kdy obsah trichlorkyselin nevedí, může být použita surová 3,6-D v původní formě. Je možno získat surový produkt 3,6-D, který obsahuje velmi málo trichlorkyselin, prodloužením elektrolyzy za bod, při kterém reakční rychlost klesne natolik, že podstatně klesne proudová účinnost.

Jestliže se postup zaměří na výrobu trichlorkyselin (a 3,6-D), lze získat směs trichlorkyselin z matečných louhů 3,6-D jako druhý nebo třetí výtěžek. Tuto směs lze pak rozdělit známými dělicími způsoby, jako je preparativní chromatografie. 3,4,6-T taje při 128 °C a 3,5,6-T taje při 144 °C.

Aktivní stříbrnou vrstvu katody lze upravit (částečně deaktivovat) uváženým pokrytím části (výhodně menší části, jako je méně než 50 procent) jejího povrchu povlakem obecných kovů. To lze použít například ponořením aktivované elektrody do vodného roztoku báze obsahující ionty obecných kovů a její katodickou polarizací.

Následující příklady dále ilustrují tento vynález.

Příklady

Redukce tetrachlor-2-pikolinové kyseliny (tet-kyseliny) na 3,6-dichlorpikolinovou kyselinu (3,6-D) v laboratorním měřítku, katoda je aktivována in situ.

P ř í k l a d 1 - (elektrolyzér A)

Do 300 ml skleněné nádoby obsahující míchadlo a umístěné na magnetické míchačce se vnese roztok 15 gramů granulí hydroxidu sodného reagenční čistoty ve 150 ml destilované vody. Do horní části roztoku se ponoří planární mřížková stříbrná katoda o rozměrech 5 cm x 7,5 cm, 20 mesh (o otvoru 0,84 mm), nasycená kalomelová referenční elektroda a planární grafitová anoda o rozměrech 5 cm x 7,5 cm x 2 mm (umístěná 1 cm od katody). Zapne se míchání, na anodu a katodu se připojí zdroj stejnosměrného elektrického proudu a k míchané kaši se přidají 3 ml vody obsahující 60 miligramů dusičnanu stříbrného. Potenciál katody, vzhledem k referenční elektrodě se udržuje na -1,3 voltu a potenciálový rozdíl článku (asi 3 volty) se nastaví při počátečním proudu asi 3 ampéry. Během asi 30 minutového intervalu se přidá 10 gramů tet-kyseliny. Během celkové doby asi 4,5 hodiny (při asi 25 °C) proud exponenciálně klesne na méně než 0,3 ampér a reakce je ukončena. Okyselením (28 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové), extrakcí elektrolyzovaného roztoku pomocí dichlormethanu a odpařením extraktu se získá 6,8 g bílé pevné látky. Infračervenou spektrální analýzou a plynovou chromatografií se zjistilo, že surový produkt obsahuje 92,2 hmotnostních procent 3,6-D.

P ř í k l a d 2

Opakuje se příklad 1 s tou výjimkou, že se nepřidává žádný dusičnan stříbrný a katoda se aktivuje několikanásobným změněním polarity, každé po několika sekundách (při vypnutém míchání). Získá se 7,2 gramu surového produktu (97,9 procent teorie) o obsahu 3,6-D 91 hmotnostních procent.

P ř í k l a d 3

Opakuje se příklad 2 s tou výjimkou, že když je převedeno asi 95 procent původně vnesené kyseliny, přidá se dalších 10 gramů tet-kyseliny a 3 g hydroxidu sodného a v elektrolyze se pokračuje až do celkové doby 9 hodin. Získá se 14,6 gramu surového produktu (99,3 procent teoretického výtěžku) o obsahu 91,4 hmotnostních procent 3,6-D.

Celkový molární poměr tet-kyseliny k NaOH v tomto příkladě je 0,17 a konečný poměr OH^-/Cl^- (za předpokladu, že 3,6-D je jediným reakčním produktem) je rovný asi

$$(18/40 - (3 \times 0,914 \times 20/261)) \div (2 \times 0,914 \times 20/261) = 1,7.$$

Konečný hmotnostní obsah NaOH v reakční směsi je asi

$$[18 - 40(3 \times 0,914 \times 20/261)] \times 100/188 = 5,1 \text{ procent.}$$

(Jestliže se vezmou v úvahu hmotnosti H_2 a O_2 uvolněné v průběhu reakce, toto číslo může být poněkud vyšší).

P ř í k l a d 4

Provede se série šesti experimentálních redukcí (a-f) za použití válcovité mřížkové stříbrné katody, 20 mesh, která je anodicky aktivována, tj. v podstatě způsobem výše uvedeným v příkladu 2. Katoda svisle obklopuje planární 5 cm x 7,5 cm x 2 mm grafitovou anodu a má průměr asi 7 cm. Zdrojem stejnosměrného napětí je Model 317 Potentiostat (Princeton Applied Research) a nádoba (buď 300 ml nebo 600 ml skleněná kádinka, podle objemu

reakční směsi) je částečně ponořena do vodní lázně řízené termostatem. Nasycená kalomelová elektroda s Lugginovou kapilárou se umístí tak, aby konec kapiláry se právě dotýkal katody. Míchání je zajištěno magnetickým míchadlem, (umístěný pod vodní lázní) a vlastním magnetickým míchadlem.

Množství použitých látek v reakci, reakční podmínky a doby reakce, výtěžky a čistoty surových produktů 3,6-D, které byly získány (okyselením, extrakcí a odpařením) jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Je nutné vzít v úvahu, že "konečné" poměry OH^-/Cl^- uvedené v tabulce, jsou teoretické minimální hodnoty vypočtené za předpokladu 100procentní konverze tet-kyseliny na 3,6-D.

T a b u l k a I

Redukce tet-kyseliny na stříbrné měříkové katodě

Př.	H ₂ O obj. ml	NaOH hmotn. g	Tet-kyselina hmotn. g	%	Počet. mol. po- měr tet- -kyseliny NaOH	Konečný číselný poměr OH ⁻ /Cl ⁻	Potenť. katody		Proud amp.		Tep. °C	R. d. h	Produkt	
							volt		vých.	kon.			% teor. výtěž.	3,6-D obsah v % hmotn.
4a(3)	150	15	8,57	10	5,71	0,102	3,40	-1,3	2,0	0,2	30	6	92	92
b	150	12	6,98	10	5,81	0,128	2,42	-1,3	2,0	0,2	30	6	92	92
c	150	5	3,03	10	6,06	0,307	0,13	-1,3	2,0	-	30	reakce ukončena při 50% přeměně (1)		
d	300	18	5,33	20	5,92	0,170	1,44	-1,35	1,6	0,3	26	-	99	91
e	200	20	8,33	20	8,33	0,153	1,76	-1,3 až -1,6	3,5	-	50 až 55	11	90	97
													reakce ukončena	
f	150	12	6,98	10	5,81	0,128	2,42	-1,6 až -1,8	4,0	4,0	25 až 30	4	50% přeměna (2)	

Vysvětlivky: (1) vytvořený CO₃⁻ a OCl⁻

(2) nadměrný vývin H₂ (na katodě)

(3) účinnost proudu asi 90 %

Způsobem v podstatě stejným jako v příkladu 4, s tou výjimkou, že stříbrná mřížka použitá jako katoda je nahrazena mřížkou postříbřenou (před vlastní aktivací) pomocí katódické polarizace v amoniakálním roztoku dusičnanu stříbrného, se provede serie tří redukci (a-c) tet-kyseliny.

Další tři redukce (d-f) jsou provedeny tím samým způsobem s tou výjimkou, že použité katody jsou tvořeny: (a) a (b) postříbřenou mřížkou Monelova kovu a (c) postříbřenou mřížkou niklu.

Shromáždění a analýza plynů uvolněných při elektrolýze během těchto pokusů ukazuje, že rychlost vývoje kyslíku (na katodě) je v souladu s teorií celkové reakce, jak je uvedeno výše a je 10 až 15násobné vzhledem k rychlosti vývoje vodíku (na anodě).

Výsledky těchto šesti pokusů jsou shrnuty v následující tabulce II.

T a b u l k a II

Redukce tet-kyseliny na postříbřené stříbrné mřížkové katodě

př.	H ₂ O obj. ml	NaOH		Tet-kyselina		Počet. mol. po- měr tet- -kyseliny NaOH	Konečný (1) číselný OH ⁻ /Cl ⁻	Katodový potenciál volty	Proud		Tep. °C	R.č.	h	%	Produkt 3,6-D obsah hmotn. %
		hmotn. g	%	g	%				poč.	kon.					
5a	200	24	9,84	20	8,20	0,128	2,42	-1,3	3,5	0,5	30		4	95	98
b	300	24	6,98	20	5,81	0,128	2,42	-1,3	2,0	0,5	23		-	98	99
c	300	26	9,84	30	8,20	0,128	2,42	-1,3	2,0	0,5	23		12	98	98
d	150	12	6,98	10	5,81	0,128	2,42	-1,3	1,0	0,2	27		7	90	99
e	100	6	5,40	5	4,50	0,128	2,42	-1,4	2,0	0,3	23		6	95	95
f	150	12	6,98	10	5,81	0,128	2,42	-1,3	-	-	25		7	92	95

Vysvětlivky: Proudový výtěžek v pokuse a je asi 85 %. V každém z dalších pokusů b - f je proudový výtěžek asi 80 %.
(1) Teoretický minimální poměr pro úplnou přeměnu tet-kyseliny na 3,6-D.

Příklad 6

Série čtyř pokusů (a-d) se provede při různých poměrech tet-kyseliny k NaOH za použití předčištění a in situ aktivované stříbrné mřížkové elektrody, která se periodicky reaktivuje během redukce.

K 300 ml destilované vody v 600 ml skleněné kádince se přidá zvolené množství NaOH reagenční čistoty za míchání pomocí magnetického míchadla. Planární mřížková stříbrná katoda o rozměrech 5 cm x 7,5 cm, 20 mesh (o průměru otvoru 0,84 mm) předem ponořená do směsi vody a koncentrované vodné kyseliny chlorovodíkové v poměru 1:1 po dobu 10 minut a promytá vodou, se zcela ponoří do vzniklého bazického roztoku. Planární grafitová anoda má stejné rozměry jako katoda a je podobným způsobem ponořena do bazického roztoku a je vzdálena asi 1 cm od katody. Na katodu se vloží potenciál (vzhledem k nasycené kalomelové referenční elektrodě), který je na počátku právě na hranici pozitivitu a pak se zvýší na +0,6 voltu během několika minut. Polarita článku se potom obrátí a potenciál katody se nastaví na asi -1,3 voltu (napětí článku je asi 2 volty). 5 g Tet-kyseliny se pak smísí s 20 ml části bazického roztoku (stáhnutého z elektrolyzáru) a vzniklá suspenze se opět vnese do nádoby, čímž započne redukce. Tento postup se opakuje (během dvou hodin) dokud veškeré množství tet-kyseliny, která má být redukována, není vneseno do roztoku. Katoda se pak reaktivuje změnou polaritu (na + 0,6 voltu) po dobu asi 3 minut. Redukce pak pokračuje po celkovou dobu 8 hodin, přičemž se katoda reaktivuje každé 2 hodiny. Elektrolytický proud se zvýší z původní hodnoty asi 3 ampérů na asi 5 ampér, při nasycení bazického roztoku sodnou solí tet-kyseliny, a pak se sníží na konečnou hodnotu asi 0,3 amper.

Obsah elektrolyzáru se pak zpracuje okyselením, trojnásobnou extrakcí dichlormethanem a odpařením. (Je zjištěno, že jestliže množství dichlormethanu použitého k první extrakci není dostatečné, dochází k tvorbě emulze, nicméně tuto emulzi lze snadno rozrazit dalším přidávkem dichlormethanu).

Výsledky pokusů a-d jsou shrnuty v tabulce III.

Tabulka III

Vliv poměru tet-kyseliny/NaOH a teploty

Příkl.	NaOH hmotn. g	NaOH %	Tet-kyselina ⁽¹⁾ hmotn. %	Počáteční mol. poměr tet-kyseliny NaOH	Konečný číselný poměr ⁽²⁾ OH ⁻ /Cl ⁻	Teplota °C	Produkt % teor. výt.	3,6-D obsah hmotn. %
6 a	33	8,9	9,5	0,163	1,58	38 - 40	94	97
b	22	6,2	9,8	0,244	0,55	38 - 40	91,5	94
c	17	4,8	9,9	0,316	0,085	38 - 40	88	87,5
d	33	8,9	9,5	0,163	1,58	27 - 30	93,5	97

Vysvětlivky: (1) Asi 97% čistoty. Výťažky jsou opraveny podle této čistoty.

(2) Teoretický minimální poměr OH⁻/Cl⁻ pro 100% přeměnu tet-kyseliny na 3,6-D.

Provedení postupu podle vynálezu v poloprovodním měřítku

"Standardní" elektrolyzář, podmínky a postup

Pravouhlá nádrž vnějších rozměrů 13 cm x 33 cm x 122 cm, sestavená ze dvou vložkových desek z LUCITE^R o rozměrech 2,54 x 33 x 122 cm, z klíženého rámu vytvořeného z LUCITE^R o síle 2,54 cm a rozměrech 7,6 x 33 x 122 cm, dvou 0,16 cm x 2,54 cm širokých pravouhlých neoprenových těsnicích vložek a čtyřiceti 0,95 x 3,8 nebo 4,4 cm šroubů.

K vnitřnímu povrchu jedné ze dvou vložkových desek se připevní planární stříbrná mřížková elektroda (20 mesh) (velikost otvoru 0,84 mm) o rozměrech 0,16 x 27,6 x 102 cm pomocí deseti rovnoměrně umístěných šroubů 1,44 cm z postříbřeného Monelova kovu, jednotlivě izolovaných, procházejících vložkovou deskou. Obdobně se na protější vnitřní stranu druhé vložkové desky připevní grafitová anoda s vyvrtanými a pročištěnými otvory (10 rovnoměrně umístěných otvorů) pomocí titanových šroubů potažených rhodiem, ponechávající 0,635 cm mezeru mezi anodou a katodou. Pomocí otvorů na víku a spodku nádoby elektrolyzáru se připojí okruh pro cirkulaci kapaliny, skládající se z elektrolyzáru (odtok horem), malého výměníku tepla, jímky (pro přidávání látek vstupujících do reakce) a odstředivého čerpadla. Dalším otvorem ve víku elektrolyzáru se vsune kalomelová elektroda (s Lugginovou kapilárou) a umístí se tak, aby se právě dotýkala katody. Zdrojem elektrické energie pro článek je suchý usměrňovač General Electric (0 až 10 voltů, 0 až 500 ampér) reversibilně připojený vodiči k prostupující části katodových a anodových šroubů.

Použitá stříbrná mřížka byla (ve většině případů) předem pokryta stříbrem in situ naplněním elektrolyzáru roztokem 36 gramů dusičnanu stříbrného v asi 5 000 ml 19procentního hydroxidu amonného a katodickou polarizací mřížky (při potenciálu vůči SCE -0,05 až -0,13 voltu; 16 ampér/po dobu 90 minut, vypuštěním tohoto roztoku a čtyřnásobným promytím destilovanou vodou.

Objem elektrolyzáru je asi 4 litry a celkový objem systému je asi 23 litrů.

Před každým pokusem se celý systém promyje čistou vodou a elektrolyzáru se čistí naplněním směsí voda : koncentrovaná kyselina chlorovodíková 1:1 (pokud není uvedeno jinak), která se v elektrolyzáru ponechá stát po dobu 10 minut a pak se vypustí. Systém se potom znovu promyje a ponechá se krátce cirkulovat vsádka hydroxidu sodného a vody. Při zapnutém čerpadle se postupně zvyšuje potenciál katody po dobu několika minut od 0 do +0,6 voltu (vůči referenční elektrodě) a zdroj se nastaví tak, aby udržoval tento potenciál po dobu několika minut. Polarita článku se pak postupně obrátí, dokud potenciál katody nedosáhne -1,3 voltu. (Celkový aktivizační čas činí asi 10 minut.)

Použitý hydroxid sodný je buď ve formě granulí reagenční čistoty nebo ve formě 50procentního hydroxidu sodného ze rtuťového elektrolyzáru. Rozpustí se (nebo zředí) čištěnou vodou v takovém poměru, aby počáteční obsah NaOH v reakční směsi byl v požadovaném rozmezí (běžně 6 až 7 hmotnostních procent).

Vsádka tet-kyseliny (o minimálním obsahu 97 procent) se rozetře s částí alkalického roztoku odebraného z jímky a vzniklá směs se zpracuje v Cowlesově dispergátoru a pak vrátí do jímky. Zapojí se čerpadlo, čímž dojde k cirkulaci směsi tet-kyseliny a alkalického roztoku elektrolyzárem (rychlostí od 38 do 95 litrů/minutu) a započne se s redukcí.

Teplota reakční směsi se odečítá v prostoru mezi vrcholem elektrolyzáru a výměníkem tepla a udržuje se v požadovaném rozmezí pomocí řízeného průtoku chladicí vody výměníkem tepla.

Hmotnost vsádky tet-kyseliny se pohybuje v rozmezí 0,8 až 1,6násobné hmotnosti vsádky NaOH.

Průměrný proud elektrolyzárem se pohybuje od 98 do 188 ampér, což odpovídá jmenovitým proudovým hustotám od 0,036 do 0,053 amper/cm² (pro uvažovaný povrch katody 2 807,4 cm²). Protože katoda je mřížková, pohybují se skutečné hodnoty proudových hustot pravděpodobně od 0,05 do 0,07 amper/cm². Počáteční proudy jsou vysoké až 315 ampér, ale proudy se právě před koncem pokusu snižují na 16 ampér (podle použité teploty).

Průběh každé reakce se sleduje periodickým odebíráním vzorků obsahu elektrolyzáru (systému) a analýzou pomocí potenciometrické titrace 0,1 N roztokem dusičnanu stříbrného

se sleduje obsah Cl^- . Jestliže rychlost zvyšování obsahu Cl^- se značně sníží a intenzita proudu klesne na základní linii, reakce se ukončí a systém se vypustí.

Složení reakční směsi bylo stanoveno pomocí plynové chromatografie (GPC). 150 ml alikvotní podíl reakční směsi (obvykle v podstatě homogenního vodného roztoku) se okyslí na $\text{pH} = 1$ a extrahuje třikrát dichlormethanem. Spojené extrakty se vysuší nad síranem sodným a oddestilují v rotační odparce při teplotě 45 až 50 °C a vzniklý pevný nebo polopevný zbytek se vysuší ve vakuu po dobu 1 hodiny při teplotě 45 °C. Potom se ochladí a zváží. Odváží se asi 0,1 g vzorku, smísí se stejným množstvím 1,2,3,4-tetrachlorbenzenu (jako vnitřního standardu a s 1 ml BSA /N,O-bis(trimethylsilyl)acetamid/. Vzniklá směs se zahřeje v reaktoru REACTI-THERM[®] (Pierce Chemical Co.) po dobu 10 až 15 minut při teplotě 60 °C pro převedení různých pikolinových kyselin na jejich odpovídající trimethylsilylestery. Tato směs se vstříkne do GPC systému programovaného pro předem zvolené údaje času a teploty, počínající 160 °C. Detekce se provede teplotě vodivostním způsobem a pomocí odezev několika předpokládaných komponent vzorku, které byly předem stanoveny pomocí čistých standardních vzorků.

P ř í k l a d 7

Příprava 3,6-D

Základní údaje pro devět pokusů (a-1) provedených předcházejícím způsobem jsou uvedeny níže v tabulce IV. Je nutné poznamenat, že při výpočtu teoretického procentického výtěžku se předpokládalo, že veškeré ztráty vzniklé v průběhu reakce byly zcela způsobeny vývojem kyslíku (což není zcela přesné). Také obsah použité tet-kyseliny se předpokládal 97 %, i když u některých použitých tet-kyselin byl nalezen obsah až 97,9 procenta, protože spolehlivé stanovení obsahu nebylo u všech použitých tet-kyselin vždy dostupné. Proto nalezené 100procentní (nebo vyšší) výtěžky získané v některých pokusech jsou v tabulce IV uvedeny ve sníženém vyjádření jako maximální 99procentní výtěžek.

Mimo obsahu 3,6-D obsaženého v konečném produktu byly v některých pokusech také stanoveny obsahy tet-kyseliny, trichlorpikolinových kyselin, monochlor-, 4,5-dichlor- a 4-hydroxy-3,5,6-trichlorpikolinových kyselin. Nicméně byla nalezena velmi malá množství těchto dále jmenovaných několika znečišťujících složek a proto nejsou v tabulce uvedeny.

Teoretický minimální poměr OH^-/Cl^- vypočtený pro každý pokus uvedený v této tabulce byl asi 0,6 a skutečné konečné poměry stanovené analyticky se dobře shodovaly s touto hodnotou.

T a b u l k a IV

Redukce tetrachlor-2-pikolinové kyseliny v poloprovozním měřítku

Př.	Celkové gramy H ₂ O, NaOH tet-kyseliny	Hmotn. % tet-kyse- liny	Hmotn. % NaOH	Počáteč. molární poměr tet-kyse- liny k NaOH	Teplota reakce °C	Katodový potenciál volty	Průměrný proud amp.	Proudová výtežnost %	Doba reak. h	% teor. výtež. pevné látky	Hmotn. % 3,6-D
7a (1)	22 436	5,8	7,0	0,1270	28 - 30	-1,28	98	79	6,5	98	95,1
b (2)	22 436	5,8	7,0	0,1270	23 - 30	-1,25	105	71	6,5	92	98,0
c	23 170	9,8	6,3	0,2385	8 - 37	-1,28	112	75	11,0	99	97,9
d	23 170	9,8	6,3	0,2385	20 - 35	-1,28	111	69	11,5	97	97,0
e (3)	23 170	9,8	6,3	0,2385	19 - 35	-1,28	119	77	10,0	99	96,6
f (3)	23 170	9,8	6,3	0,2385	16 - 35	-1,30	84	73	14,5	99	96,0
g (3)	23 170	9,8	6,3	0,2385	15 - 35	-1,29	104	80	11,0	99	98,0
h (3)	23 170	9,8	6,3	0,2385	11 - 35	-1,29	135	76	9,0	99	94,5
i (1), (3)	23 170	9,8	6,3	0,2385	16 - 36	-1,29	151	72	8,3	99	95,1

Vysvětlivky: (1) Katoda před pokusem nečištěna.

(2) Katoda (nádobka) čištěna 1:9 konc. HNO₃/H₂O.

(3) Katoda anodizována in situ ve čtyřhodinových intervalech během pokusu.

P ř í k l a d 8

Vliv znečištění kovy v použitém vodném roztoku NaOH; Obsahy trichlorkyselin v konečném produktu.

Byly provedeny tři pokusy (a-c) v podstatě stejným způsobem jako v příkladu 7 s výjimkou toho, že katoda (elektrolyzátor) nebyla před žádným z těchto pokusů čištěna. Roztok hydroxidu sodného v každém z těchto pokusů byl připraven z 50% hydroxidu sodného, ve kterém bylo nalezeno asi 20 ppm obecných kovů, které ovlivňují nežádoucím způsobem účinnost stříbrné katody pro výrobu 3,6-D. (U experimentální mřížkové katody použitím po dobu 8 hodin v bazickém roztoku vytvořeném z kontaminovaného roztoku hydroxidu sodného bylo nalezeno, pomocí fluorescenční rentgenové analýzy, že 16 procent jejího povrchu je okludováno železem, asi 1 % niklem, 2,3 % mědí a asi 0,7 % olovem a (sned) zinkem.)

Poznámky a výsledky (včetně obsahu trichlorkyselin v produktu) těchto pokusů jsou uvedeny níže v tabulce V. Obsah vedlejších produktů (mimo obsah 4-hydroxyderivátů tet-kyselin) byl opět zanedbatelný a není v tabulce uveden.

T a b u l k a V

Výroba směsí 3,6-D a jejich trichlorprekurzorů za použití kovy kontaminovaného 50% NaOH

Př.	Celkové gramy H ₂ O, NaOH tet-kyseliny	Hmotn. % tet-kyse- liny	Hmotn. % NaOH	Počet. mol. paměr tet- -kyseliny	Teplota reakce °C	Katodový potenciál volty	Průměrný proud ampéry	Doba výtěž. reak. h	%	teor. výtěž. pavné látky	tet- kyse- lina	Hmotn. % tri- kyse- lina	3,6-D	4-hydroxy (2)
8a	63 880	3,4	4,1	0,1271	18 - 30	-1,56	188	33	6,5	-	3,0	39,3	45,0	1,9
b	24 850	1,0	7,2	0,0213	25 - 31	-1,26	22	38	7,0	-	8,6	23,8	57,8	2,7
c	5 160	5,8	7,0	0,1271	22 - 26	-1,27	12	16	24,0	78	6,2	34,6	49,4	ND ⁽³⁾

Vysvětlivky: (1) Asi 99 % 3,5,6-T a 1 % 3,4,6-T.

(2) 3,5,6-Trichlor-4-hydroxy-2-pikolinová kyselina.

(3) Nejistitelné.

P ř í k l a d 9

Vliv sníženého potenciálu katody a zvýšení teploty na složení produktu

Směs 8 gramů 50procentního hydroxidu sodného (znečištěného obecnými kovy jako v příkladu 8), 100 ml vody a 7 gramů tet-kyseliny se podrobí elektrolýze po dobu 6 hodin při teplotě 40 °C při použití čerstvě anodizované, nové mřížkové stříbrné katody a grafitové anody. Potenciál katody a elektrolytický proud po určitých dobách reakce byly následující:

Doba reakce h	Potenciál katody volty	Elektrolytický proud ampéry
0	- 1,00	0,8
1,5	- 1,00	0,8
3,5	- 1,00	0,6
5,5	- 1,00	0,1
6,3	- 1,00	0,1

Počáteční molární poměr tet-kyseliny k NaOH byl 0,268 a teoretický konečný poměr OH^-/Cl^- byl 0,364.

Zpracování reakční směsi okyselením, extrakcí dichlormethanem a odpařením poskytne 5 g pevného produktu (vůči 5,2 gramům teoretického výtěžku 3,6-D a 6,1 gramu 3,4,6-T anebo 3,5,6-T). GPC analýza prokázala, že produkt má následující složení: 3,6-D 12,2 hmotnostních procent, monochlorkyselina nebo monochlorkyseliny 0,2 procenta, trichlorpikolinové kyseliny 81,5 procenta, 4-hydroxyderiváty tet-kyseliny 0,5 procenta, další látky 0,2 procenta.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy 3,4,6-trichlor- nebo 3,5,6-trichlor-2-pikolinové kyseliny z tetrachlorpikolinové kyseliny, nebo 3,6-dichlorpikolinové kyseliny z uvedených trichlorpikolinových kyselin, vyznačující se tím, že se elektrolyticky redukuje tetrachlorpikolinová kyselina a/nebo 3,4,6-trichlor- nebo 3,5,6-trichlor-2-pikolinová kyselina průchodem stejnosměrného elektrického proudu ke katodě mající povrchovou vrstvu mikrokrystalů stříbra vytvořenou elektrolytickou redukcí koloidních hydratovaných částic kysličníku stříbrného za přítomnosti vodné báze a jejíž relativní potenciál vzhledem k nasycené kalomelové elektrodě je od -0,8 do -1,8 voltu, přičemž proud prochází od anody mající vzhledem ke katodě kladný potenciál a proudová hustota činí 0,005 až 0,085 ampér na cm^2 navrženého povrchu katody, míchaným bazickým vodným roztokem výchozích pikolinových kyselin o pH nejméně 13, při teplotě od 5 do 60 °C, který obsahuje nejméně 0,08 hydroxylových iontů na přítomný chloridový ion.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že

- roztok je nasycen bazickou solí uvedené pikolinové kyseliny a společně s nerozpuštěnými částicemi této kyseliny tvoří suspenzi,
- veškerá kyselina, jak ve formě soli, tak ve formě částic a veškerá báze tvořící vsádku, jsou přítomny v počáteční suspenzi a
- počet molů kyseliny a soli na ekvivalent hydroxylových iontů je na počátku reakce v rozmezí od 0,1 do 0,2.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že část aktivní stříbrné vrstvy katody se pokryje bazickými kovy a použitou kyselinou je kyselina tetrachlor-2-pikolinová.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se provádí při potenciálu katody od -0,8 do -1,2 voltu.

