

УДК 541.138.2 : 547

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА АНОДАХ ИЗ ОКИСЛОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая

Обсуждены механизм и кинетика электроокисления органических соединений на анодах из никеля, кобальта, меди и серебра при потенциалах образования высших окислов этих металлов. Рассмотрены вопросы практического использования указанных электродов в процессе электросинтеза органических соединений. На примере окисно-никелевого электрода показана возможность различных вариантов осуществления процессов электросинтеза с участием высших окислов, регенерирующихся электрохимическим путем.

Библиография — 44 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2067
II. Кинетика и механизм процессов на анодах из окислов переходных металлов	2067
III. Электросинтез органических соединений на окисных электродах из некоторых переходных металлов	2070

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлекают реакции электроокисления органических соединений на покрытых окислами электродах из некоторых переходных металлов. Исследования с использованием этих электродов проводились как в теоретическом аспекте с целью изучения кинетики и механизма окисления, так и в практическом — для оценки возможности применения окисных электродов в процессах электросинтеза органических соединений. Окислению на окисно-никелевом электроде подвергали спирты¹⁻³, к которым можно также отнести и диацетон-*L*-сорбозу⁴⁻⁷, амины⁸; на окисно-кобальтовом — спирты и амины⁸; на окислах серебра (II) — амины^{9, 10}; на окислах меди (III) — также спирты и амины¹¹.

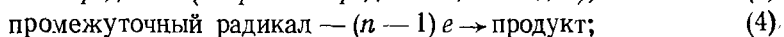
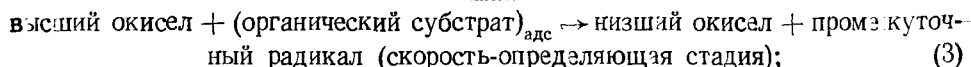
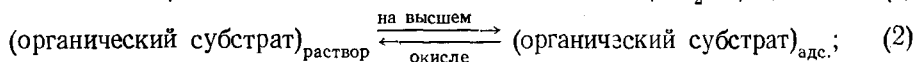
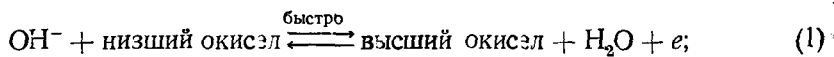
II. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ НА АНОДАХ ИЗ ОКИСЛОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Природа явлений, происходящих на поверхности анодов из окислов ряда переходных металлов, до настоящего времени выяснена не до конца, поэтому некоторые точки зрения, высказываемые в литературе, противоречивы и дают основание для дальнейших дискуссий.

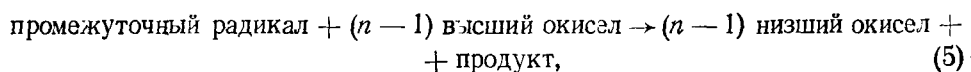
По-видимому, получению полной картины процессов, происходящих на рассматриваемых электродах, препятствует практическое отсутствие сведений об адсорбции участвующих в реакциях окисления органических соединений, тогда как адсорбционные явления необходимо учитывать при изыскании новых путей органического электросинтеза¹².

Как показано в работе¹¹, механизм окисления спиртов и аминов на анодах из никеля, кобальта, меди и серебра, покрытых окислами, ана-

логичен и не заключается в простом переносе электрона, как это, например, имеет место при окислении аминов на графите. На основании потенциодинамических измерений установлено, что первая стадия окисления включает электрохимическую реакцию образования высшего окисла металла, а весь механизм может быть представлен следующей схемой:



или



где n — число электронов, принимающих участие в реакции.

Для тонких окисных слоев (в частности, на никеле) равновесие, соответствующее реакции (1), устанавливается быстро¹³, тогда как для более толстых слоев диффузия электроактивных частиц в пленке становится скоростью-определяющей¹⁴. Однако, по другим данным¹⁵, кажется сомнительным существование равновесия между низшим и высшим окислами никеля в реакциях окисления органических соединений и в случае тонких слоев гидроокиси никеля.

Ряд экспериментальных данных¹¹ свидетельствует в пользу окисления исследуемых органических соединений в адсорбированном состоянии на высшем окисле в соответствии с реакцией (2), хотя специально адсорбция не изучалась, и имеются лишь указания на слабую адсорбируемость органических веществ на металлах группы железа и серебра в аналогичных условиях¹⁶.

Следующая стадия (3), включающая взаимодействие адсорбированного органического соединения с высшим окислом, изучена наиболее подробно, особенно для окисно-никелевого электрода. Окисление различных веществ на каждом электроде протекает при одних и тех же потенциалах, соответствующих образованию высших окислов данного металла¹¹. В пользу механизма химического взаимодействия между органическим веществом и высшим окислом свидетельствует отсутствие зависимости тока окисления от потенциала при низких значениях тока и зависимости предельной скорости электрохимической реакции от скорости вращения дискового электрода. Кроме того, для процесса окисления на анодах из окислов переходных металлов не наблюдается катодный ток на циклических вольт-амперных кривых в присутствии органических соединений при низких скоростях наложения потенциала, и отмечаются высокие значения энергии активации электродного процесса.

Для подтверждения положения о возможности химического механизма реакции могут быть использованы данные по химическому окислению некоторых органических соединений высшими окислами тех же металлов. Так, при окислении высшими окислами никеля спиртов¹⁷ и аминов¹⁸ образуются те же продукты, что и при анодном окислении.

Реакция химического взаимодействия с высшим окислом, по-видимому, протекает в твердой фазе и не связана с переходом металла в раствор, так как при окислении не наблюдается коррозии анода. Для оцен-

ТАБЛИЦА 1
Константы скорости окисления k различных спиртов
на окисно-никелевом электроде

Спирт	k , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Спирт	k , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Метиловый	0,04	Бензиловый	0,4
Этиловый	0,06	Фуриловый	0,8

ки скорости химического взаимодействия органического вещества с высшим окислом исследовали (в частности, для никеля) зависимость потенциала не поляризованного окисно-никелевого электрода от времени при совместном разряде его катодным током и подвергаемым окислению соединением¹⁹. На основании этих данных было установлено, что скорость взаимодействия пропорциональна концентрации органического соединения и количеству высшего окисла на поверхности электрода. Вычисленные константы скорости химического окисления для некоторых спиртов приведены в табл. 1.

Однако полученные позднее потенциодинамическим методом теми же авторами данные¹⁵, по их мнению, противоречат сделанному ранее заключению о пропорциональности скорости окисления количеству высшего окисла на поверхности электрода. По представленным в¹⁵ данным, скорость реакции в значительной степени зависит от предыстории электрода. В частности, скорость реакции значительно снижается на предварительно окисленной поверхности окисно-никелевого электрода. Увеличение количества высшего окисла типа NiOOH на поверхности электрода оказывает ингибирующее действие на реакцию окисления. Авторы не исключают возможности непосредственного взаимодействия между высшим окислом никеля и органическим соединением, однако скорость этой реакции должна быть меньше скорости окисления на полностью окисленной поверхности при потенциалах, не достаточных для электрохимического восстановления окисного слоя.

С другой стороны, согласно данным¹¹, прямой перенос электрона в скорость-определяющей стадии представляется маловероятным, так как вторичные амины окисляются медленнее первичных, а третичные вообще не окисляются с заметной скоростью. Это также подтверждается наличием кинетического изотопного эффекта при окислении легкого и дейтерированного метанола ($k_{\text{CH}_3\text{OH}}/k_{\text{CD}_3\text{OH}}=7,0$). Подобный кинетический изотопный эффект наблюдался и при химическом окислении бензгидрола высшими окислами никеля ($k_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}}/k_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CDOH}}=7,4$)²⁰.

На основании этих результатов можно считать, что скорость-определяющей стадией является отрыв атома водорода от молекулы окисляемого соединения с образованием свободнорадикальных частиц (3), происходящий при взаимодействии с высшими окислами металла. При химическом окислении целого ряда веществ высшими окислами никеля образование радикальных частиц было подтверждено методом ЭПР²⁰. При исследовании электроокисления спиртов в кислоты на окисно-никелевом электроде установлено также, что лимитирующей стадией процесса является стадия окисления спирта до альдегида²¹.

Механизм окисления некоторых органических соединений на никелевом электроде может изменяться в зависимости от потенциала, что связано со степенью окисленности электродной поверхности. При отрицательных потенциалах реакция протекает за счет непосредственной передачи электрона гладкому никелевому электроду или по механизму диссоциативной адсорбции²², тогда как при более положительных по-

тенциалах механизм окисления включает химическую реакцию между высшим окислом никеля и гидразином²³.

Все отмеченное выше относительно механизма окисления органических соединений на окисных электродах позволяет отнести высшие окислы этих металлов к гетерогенным катализаторам-переносчикам.

III. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОКИСНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Данные по использованию окисных электродов из некоторых переходных металлов в электросинтезе органических соединений немногочисленны. В табл. 2 приведены сравнительные результаты по окислению спиртов и аминов на покрытых окислами электродах¹¹.

ТАБЛИЦА 2

Выходы по току продуктов окисления спиртов и аминов на покрытых окислами анодах

Исходное вещество	Продукты реакции	Выходы по току, %		
		никель (0,55 в)	серебро (0,75 в)	медь (0,7 в)
n-Пропиламин	Этилцианид	84	83	85
	Пропионовый альдегид	11	2	2
n-Бутиламин	Пропилцианид	85	85	—
	Масляный альдегид	6	2	—
Изопропиламин	Ацетон	80	70	85
Диэтиламин	Ацетонитрил	46	27	30
	Ацетальдегид	3	3	5
Этанол	Уксусная кислота	36	29	40
	Уксусная кислота	98	—	96
Пропанол	Пропионовая кислота	95	—	—
	Ацетон	90	—	9

Окисление спиртов до соответствующих кислот в щелочной среде на этих электродах протекает с более высокой селективностью по сравнению с электролизом в кислых растворах на анодах из платины и двуокиси свинца и позволяет избежать реакции этерификации, осложняющей процесс в кислой среде.

Из рассматриваемых электродов наибольшее использование в электросинтезе органических соединений нашел окисно-никелевый. Следует отметить, что специфичность окисления на окисных электродах нашла отражение и в практической реализации процессов с участием высших окислов никеля. Варианты осуществления процессов электросинтеза с участием высших окислов никеля, регенерирующихся электрохимически в процессе окисления, довольно разнообразны. Электроокисление проводят на электроде, полученном нанесением гидроокиси никеля (II) на инертную токопроводящую основу с последующим образованием высшего окисла при анодной поляризации¹. В качестве анодов используют также положительные пластины железо-никелевых и кадмий-никелевых аккумуляторов^{5, 24-27}. Окислы никеля могут находиться в растворе в виде суспензии. В качестве электролита в этом случае используют растворы щелочи^{24, 25, 28, 29} или галогенида щелочного металла³⁰⁻³⁹. При электролизе в растворе щелочи регенерация высшего окисла осуществляется при временном контакте твердой частицы с токоподводом. Токоподвод в процессе электролиза покрывается окислами никеля и приобретает, как будет показано ниже, свойства окисно-никелевого электрода. Если электролитом служит раствор галогенида, то регенерация высшего окисла осуществляется как электрохимически, так и, подобно

ТАБЛИЦА 3

Влияние материала анода на электроокисление ДАС;
концентрация ДАС—0,289 М, NaOH—3%; $Q=1$ а-г/г ДАС, $t=60^\circ\text{C}$

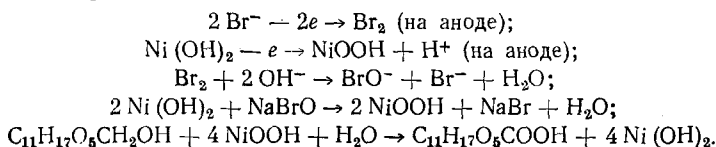
Материал анода	Плотность тока, а/дм^2	Количество ДАС в раство- ре, г		Потенциал электрода, в (н. в. э.)	Концентрация $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г-экв/л	Выход ДКГК, %			Средний выход по току кислорода, %
		загруженная	остаточная			по веществу		по току	
						на загружен- ную ДАС	на прореаги- рованную ДАС		
Никелевая фольга	5	10,5	1,28	0,9—1,2	0,17	69,0	78,7	30,4	—
	5	9,5	9,5	1,06	—	0	0	0	98
Никель пористый	5	9,7	0,1	0,86—1,0	0,17	84,3	85,0	34,6	—
	5	9,2	6,8	0,7	—	Следы		—	85
Окисно-никелевый *	5	9,7	0,6	—	0,042	91,0	96,0	37,0	—
	5	9,8	1,3	0,7—0,8	—	66,8	77,2	27,6	10—70
Окисно-никелевый **	5	9,7	0,2	0,72	0,042	96,5	98,5	39,8	—
	5	9,43	0,2	0,67	—	90,2	92,0	35,8	20—98
Окисно-никелевый *** (ламелльный)	30	19,0	10,8	—	—	42,0	98,3	16,4	—
Нержавеющая сталь (1Х13Н9Т)	5	9,5	0,14	1,28	0,17	87,0	88,0	34,9	—
	5	9,3	8,3	0,94	—	0	0	0	94
Графит электродный	5	19,7	0,13	1,4	0,17	87,5	88,0	35,5	—
	5	10,0	9,1	—	—	0	0	0	—
Платина	5	9,7	3,7	1,14	0,17	54,6	88,0	22,4	—
	5	9,5	9,1	1,1	—	0	0	0	95
Двуокись свинца	5	12,0	—	—	—	0	0	0	95
Двуокись марганца (тер- мическая)	30	10,1	9,2	1,14	—	0	0	0	95
Окисно-кобальтовый (электролит)	30	9,9	9,6	—	—	0	0	0	100
Окисно-кобальтовый (термический)	30	9,9	8,9	1,06	—	0	0	0	95
Окисно-рутениевый (тер- мический)	5	10,1	10,0	1,25	—	0	0	0	100

* Получен однократной пропиткой пористого никеля сначала в хлориде никеля, а затем в щелочи с последующей анодной поляризацией.

** Фольговый электрод заводского производства.

*** с ДАС — 0,58 М.

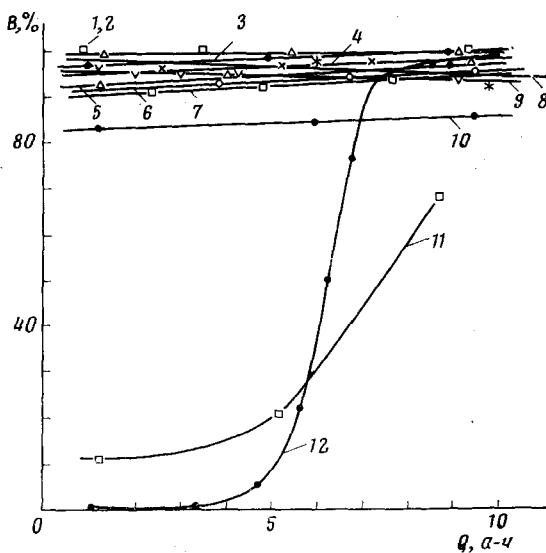
химическому окислению^{17, 40}, при взаимодействии с гипогалогенитом. На фоне бромидов подробно исследовано окисление диацетон-*L*-сорбозы (ДАС) в диацетон-2-кето-*L*-гулоновую кислоту (ДКГК)—промежуточный продукт в синтезе аскорбиновой кислоты. Механизм окисления в этих условиях представлен следующим образом³⁵:



Высшие окислы никеля могут быть использованы как химический окислитель с последующей их электрохимической регенерацией в отдельном аппарате⁴¹. Таким образом окисляли изоамиловый спирт в изовалерьяновую кислоту (выход 80%). Окисно-никелевый электрод наиболее широко использовался для электроокисления спиртов до соответствующих кислот в щелочной среде, причем наибольшее практическое значение имеют результаты по электроокислению диацетон-*L*-сорбозы.

Электроокисление диацетон-*L*-сорбозы в щелочной среде имеет целый ряд преимуществ по сравнению с растворами галогенидов с точки зрения выхода продукта, производительности процесса, а также его экономики. Поэтому основные закономерности электроокисления диацетон-*L*-сорбозы с участием окислов никеля будут рассмотрены только для щелочных растворов. В работе²⁵ исследовано влияние материала электрода на электрохимическое окисление диацетон-*L*-сорбозы в щелочной среде; результаты представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость выхода по току кислорода (B) от количества пропущенного электричества при электроокислении ДАС на различных электродах: 1 — окисно-кобальтовый (электролитический), 2 — окисно-рутениевый, 3 — никелевый, 4 — платиновый (ДАС — очищенная), 5 — платиновый (ДАС — техническая), 6 — окисно-кобальтовый (термический), 7 — нержавеющая сталь, 8 — двуокись свинца, 9 — двуокись марганца, 10 — никель пористый, 11 — окисно-никелевый (получен в лабораторных условиях), 12 — окисно-никелевый (фольговый электрод заводского производства). $c_{\text{ДАС}} = 0,29 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 3\%$, $t = 60^\circ$, $Q = 1 \text{ а-ч}$ ДАС.



На анодах из никеля, двуокиси марганца, двуокиси свинца, платины, нержавеющей стали, а также на окисно-кобальтовом и окисно-рутениевом электродах выход по току кислорода остается постоянным и близким в 100%. В соответствии с этим ДАС на этих электродах расходуется мало (табл. 3) и ДКГК не образуется.

Потенциалы электродов, на которых ДАС окисляется с малой эффективностью, колеблются в интервале $0,95 \div 1,15 \text{ в}$, причем определенной связи между потенциалом электрода, расходом ДАС и долей тока на его окисление не наблюдается.

На электроде из пористого никеля выход по току кислорода составляет 83—84%; ДАС при этом заметно расходуется и образуется незначительное количество ДКГК. На двух образцах окисно-никелевых электродов наблюдается другая картина. Вначале значительная доля тока расходуется на окисление ДАС, причем по мере уменьшения ее концентрации выход по току кислорода увеличивается и достигает 100% на промышленном образце, имеющем большое количество активной массы на единицу поверхности электрода. На втором образце доля тока на выделение кислорода несколько выше в течение всего опыта, и при том же количестве затраченного электричества реакция не заканчивается и остается непрореагировавшая ДАС. Основным продуктом окисления на окисно-никелевых электродах является ДКГК, образующаяся с выходом по веществу более 90%. Более низкий выход ДКГК и большое количество непрореагировавшей ДАС на ламельном окисно-никелевом электроде, по-видимому объясняется трудностью контакта раствора с активной массой и вследствие этого уменьшением скорости химического взаимодействия.

При сравнении данных по окислению ДАС на гладком никелевом, пористом никелевом и трех образцах окисно-никелевых электродов становится очевидно, что скорость окисления ДАС возрастает с увеличением количества активной массы окислов на единицу поверхности электрода.

Добавки солей металлов переменной валентности (таких, как Fe(III), Co(II), Mn(II)) не оказывают влияния на электроокисление диацетон-*L*-сорбозы. Введение солей никеля в раствор способствует образованию

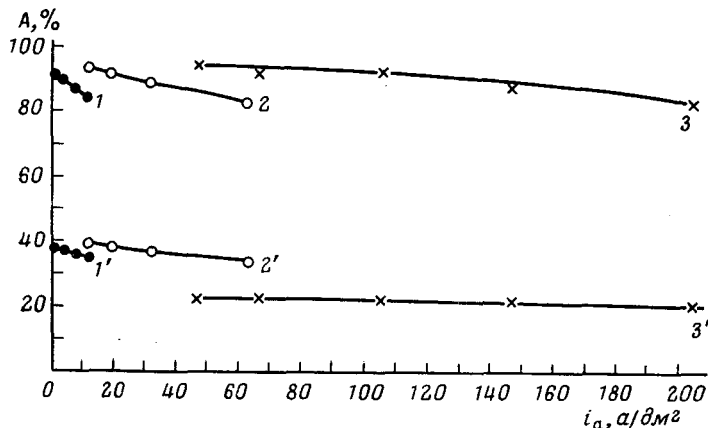


Рис. 2. Зависимость выхода ДКГК (A) от плотности тока. Концентрация ДАС = 0,22 M , концентрация NaOH = 2%, $t = 55^\circ$, $Q = 1$ а-ч/г ДАС: 1, 1' — выход по веществу и по току на коаксиально расположенных электродах, межэлектродное расстояние 5 мм; 2, 2' — выход по веществу и по току на горизонтальных электродах, межэлектродное расстояние 32 мм. Концентрация ДАС = 0,4 M , концентрация NaOH = 2,4%, $t = 59^\circ$, $Q = 1,72$ а-ч/г ДАС: 3, 3' — выход по веществу и по току на вертикальных электродах при межэлектродном расстоянии 25 мм.

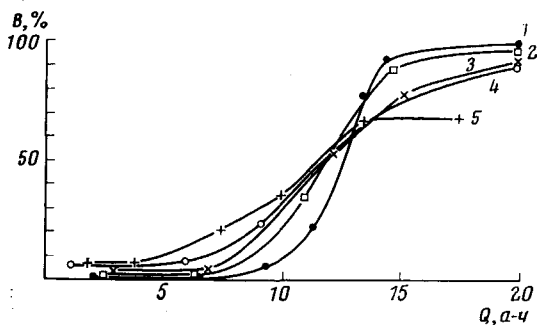
ДКГК на таких электродных материалах, как гладкий никель, нержавеющая сталь, графит, на которых в отсутствие добавки ДКГК не получалась. Добавки солей никеля повышают выход диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты и на окисно-никелевых электродах, причем эффект их действия больше в случае электрода, обладающего меньшим количеством активной массы на единицу поверхности. При электролизе в присутствии солей никеля пористые электроды из различных материалов покрываются окислами никеля. Присутствие соединений никеля на поверхности и в порах графита подтверждается тем, что на электроде, использованном ранее с солями никеля, в последующих опытах наблюдается образование ДКГК и в отсутствие добавки. В отличие от графита, стальной электрод в последующих опытах оказывается неактивным.

Процесс электросинтеза диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты в щелочной среде на графитовых анодах при плотности тока 2,4 а/дм² в присутствии диспергированных окислов никеля осуществлен в промышленных масштабах по непрерывной технологической схеме²⁹. Процесс может быть значительно интенсифицирован за счет повышения плотности тока до 12—15 а/дм².

Следует отметить, что одним из преимуществ применения окисно-никелевых электродов в электросинтезе диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты является высокая скорость процесса. На рис. 2 показано влияние плотности тока на выход ДКГК при различном расположении электродов⁵. При малом межэлектродном расстоянии выход продукта резко

снижается с повышением плотности тока. При горизонтальном расположении электродов и большем межэлектродном расстоянии удается заметно расширить интервал плотностей тока без существенного снижения выхода ДКГК по веществу. При постоянной плотности тока выход заметно зависит от межэлектродного расстояния, что по-видимому, объяс-

Рис. 3. Зависимость выхода по току кислорода (B) от количества пропущенного электричества при плотности тока, a/dm^2 : 1—5, 2—10, 3—21, 4—29, 5—50. $c_{\text{ДАС}} = 0,58 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 3\%$, $t = 60^\circ$



няется влиянием таких факторов, как перемешивание электролита в межэлектродном пространстве, доступ туда электролита и газонаполнение. При малых межэлектродных расстояниях и высоких плотностях тока решающим фактором становится газонаполнение, уменьшающее объем реагирующего раствора.

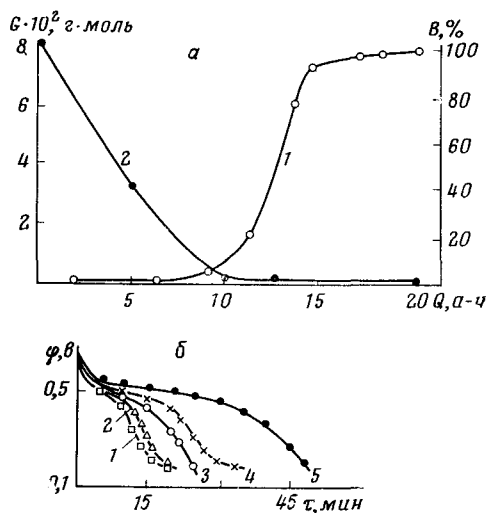


Рис. 4

Рис. 4. a — Зависимость выхода по току кислорода (B) (1) и количества непрореагировавшей ДАС (2) от количества пропущенного электричества. $c_{\text{ДАС}} = 0,58 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 3\%$, $t = 60^\circ$, $i_a = 5 \text{ a/dm}^2$. b — Изменение потенциала не поляризованного окисно-никелевого электрода во времени в 3%-ном растворе NaOH при температуре 60° и концентрации ДАС: 1—0,58, 2—0,46; 3—0,35, 4—0,23 5—0,12 M

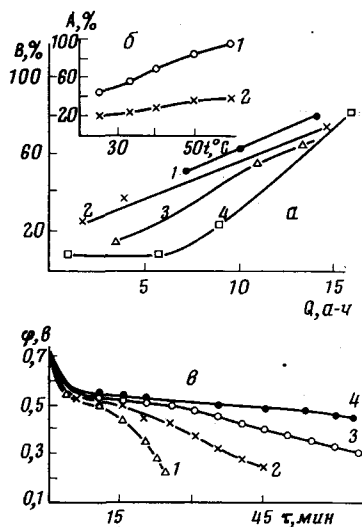


Рис. 5

Рис. 5. a — Зависимость выхода по току кислорода (B) от количества пропущенного электричества при температурах: 1—20, 2—30, 3—40, 4— 60°C . b — Зависимость выхода ДКГК (A) по веществу на загруженную ДАС (1) и по току (2) от температуры. $c_{\text{ДАС}} = 0,58 \text{ M}$, $c_{\text{NaOH}} = 3\%$, $i_a = 29 \text{ a/dm}^2$. $в$ — Изменение потенциала не поляризованного окисно-никелевого электрода во времени в 3%-ном растворе едкого натра при концентрации ДАС 0,35 M и температуре: 1—60, 2—50, 3—40, 4— 20°C .

Оптимальные условия электросинтеза диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты были установлены с помощью метода симплексного планирования при постоянной плотности тока 50 а/дм^2 ; затем в этих условиях была исследована возможность проведения процесса при более высоких плотностях тока. Повышение плотности тока до 100 а/дм^2 в растворах с высокой концентрацией диацетон-*L*-сорбозы не оказывает заметного влияния на выход ДКГК (рис. 2). При более высоких плотностях тока и данной концентрации щелочи отмечается снижение выхода, причем происходит разрушение электрода. Последнее, по-видимому, связано с большой скоростью процесса, в результате чего слой электролита, прилегающий к поверхности анода, подкисляется за счет образующейся ДКГК. Изменение плотности тока приводит к перераспределению доли тока на электроокисление диацетон-*L*-сорбозы и выделение кислорода (рис. 3) ²⁴. С понижением плотности тока доля тока на выделение кислорода уменьшается, а время электролиза увеличивается, что, очевидно, должно быть благоприятно для химического взаимодействия ДАС с высшими окислами.

Следует отметить, что при исследовании влияния на скорость процесса таких факторов, как концентрация диацетон-*L*-сорбозы (рис. 4) и температура (рис. 5), было отмечено соответствие в изменении скоростей анодного окисления и химического взаимодействия. Последняя, как и в работе ²⁰, оценивалась по изменению во времени потенциала не поляризованного окисно-никелевого электрода при разряде его в присутствии диацетон-*L*-сорбозы. Таким образом, скорость анодного окисления ДАС увеличивается с повышением ее концентрации, количества окислов на единицу поверхности электрода и температуры, при этом симбатно меняется скорость химического взаимодействия органического вещества с окислами никеля, что может служить косвенным подтверждением их участия в окислении диацетон-*L*-сорбозы при электролизе в соответствии с механизмом, предложенным в ¹¹.

Большой опыт эксплуатации окисно-никелевых электродов в щелочных аккумуляторах показывает, что их разрядные характеристики довольно чувствительны к примесям минерального характера ⁴². Исследовали вопрос о стабильности активных свойств окисно-никелевого электрода и в реакциях электросинтеза органических соединений ⁴³. При сравнительно длительной работе окисно-никелевого электрода в растворах очищенной диацетон-*L*-сорбозы не отмечалось изменения его активности. В связи с тем, что очистка ДАС усложняет технологический процесс и связана с потерями продукта, было исследовано поведение фольгового и металлокерамического электродов при электроокислении технической ДАС. В отличие от серии опытов с очищенным продуктом, выход по веществу ДКГК в расчете на загруженную диацетон-*L*-сорбозу постепенно снижался, и через $2,12 \cdot 10^3 \text{ а-ч/дм}^2$ на металлокерамическом электроде составил 64%, в то время как в начале серии был равен 98%. Соответственно снижались и выходы по току.

Фольговый электрод, имеющий меньшее количество активной массы на единицу геометрической поверхности электрода, быстрее теряет активность по сравнению с металлокерамическим. Потеря активности электрода заключается в уменьшении доли тока на электроокисление ДАС и увеличении выхода по току кислорода. Установлено, что на активные свойства электрода влияют примеси минерального характера. В табл. 4 показано, как постепенно снижается выход диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты под влиянием ионов Fe^{3+} .

Аналогичный эффект вызывают и ионы Ca^{2+} . Последние также замедляют химическое взаимодействие диацетон-*L*-сорбозы и алифатиче-

ТАБЛИЦА 4

Влияние ионов Fe^{3+} на выход диацетон-2-кето-*L*-гулоновой кислоты;
 $c_{\text{ДАС}} = 0,58 \text{ моль/л}$; $c_{\text{NaOH}} = 2\%$; $t = 59^\circ$; $Q = 1 \text{ а-ч/г ДАС}$, $D_a = 32 \text{ а/дм}^2$,
 $c_{\text{Fe}^{3+}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$

Номер опыта	1	2	3	4
Выход ДКГК по веществу, %	91,8	91,6	83,3	81,6
Выход ДКГК по току, %	35,8	35,6	32,2	31,6

ских спиртов с окислами никеля, что свидетельствует о соответствии скоростей химического и анодного процессов.

Причины изменения активности окисно-никелевого электрода, по-видимому, аналогичны отмечавшимся при эксплуатации в источниках тока подобных электродов, поведение которых определяется кинетикой электрохимического окисления и восстановления твердых окислов⁴, однако в области значительно более низких плотностей тока.

Были исследованы различные пути активации окисно-никелевых электродов. Частичное и недолговременное повышение активности электрода наступает после попеременной катодной и анодной предварительной поляризации в растворе щелочи. Удастся поддерживать активные свойства окисно-никелевого электрода в процессе электроокисления технической диацетон-*L*-сорбозы периодическим введением в раствор добавок ионов никеля ($0,01 \text{ г-ион/л}$), что приводит к обновлению поверхности электрода. Однако по мере эксплуатации электрода даже в присутствии ионов никеля максимальные выходы через $5,9\text{--}6,5 \cdot 10^3 \text{ а-ч/дм}^2$ составляют $90\text{--}92\%$, что несколько ниже по сравнению с результатами в отсутствие добавок, полученными в первых опытах.

Если электроокисление технической ДАС на окисно-никелевом электроде осуществлялось с постоянным введением ионов никеля ($0,004 \text{ г-ион/л}$), то выход ДКГК оставался устойчивым в течение проведенных испытаний ($5,9 \cdot 10^3 \text{ а-ч/дм}^2$).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Vértés, G. Horányi, F. Nagy, Acta chim. Acad. Sci. Hung., 67, 145 (1971).
2. G. Vértés, G. Horányi, Там же, 68, 217 (1971).
3. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 31, 39 (1971).
4. G. Horányi, G. Vértés, F. Nagy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 67, 357 (1971).
5. И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Т. Е. Мулина, Электрохимия, 9, 897 (1973).
6. М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, Т. Е. Мулина, Э. А. Меллер, Л. Г. Селезнев, Л. М. Сухманева, Е. С. Гридюшко, В. М. Нитченко, Авт. свид. СССР № 382603; Бюлл. изобр., 1973, № 23, 56.
7. G. Vértés, G. Horányi, F. Nagy, Tetrahedron, 28, 37 (1972).
8. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 33, 478 (1971).
9. N. Hampson, J. Lee, J. Morley, B. Scanlon, Canad. J. Chem., 47, 3729 (1969).
10. N. Hampson, J. Lee, J. Morley, B. Scanlon, K. MacDonald, Tetrahedron, 26, 1109 (1970).
11. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Chem. Soc. Parkin Trans., II, 1396 (1972).
12. А. Н. Фрумкин, в предисловии к книге Б. Б. Дамаскина, О. А. Петрия, В. В. Батракова, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.
13. S. Srinivasan, E. Gileadi, Electrochim. Acta, 11, 321 (1966).
14. D. MacArthur, J. Electrochem. Soc., 117, 422, 729 (1970).
15. G. Vértés, G. Horányi, J. Electroanal. Chem., 52, 47 (1974).
16. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.

17. K. Nakagawa, R. Konaka, T. Nakata, J. Org. Chem., 27, 1597 (1962).
18. K. Nakagawa, T. Tsuji, Chem. Pharm. Bull. Jap., 11, 296 (1963).
19. G. Vértés, G. Horányi, F. Nagy, Croatica Chemica Acta, 44, 21 (1972).
20. R. Konaka, S. Terabe, K. Kurita, J. Org. Chem., 34, 1335 (1969).
21. G. Vértés, F. Nagy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 71, 333 (1972).
22. Б. П. Нестеров, Н. В. Коровин, Электрохимия, 2, 1296 (1966).
23. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 34, 499 (1972).
24. Т. Е. Мулина, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Т. А. Малахова, Электрохимия, 10, 481 (1974).
25. М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, Т. А. Малахова, Т. Е. Мулина, Там же, 10, 796 (1974).
26. И. А. Авруцкая, Т. Е. Мулина, Т. Г. Царькова, Новости электрохимии органических соединений 1973, тезисы докладов, «Зинатне», Рига, 1973, стр. 99.
27. М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, Т. Е. Мулина, XI Менделеевский съезд, Рефераты докладов и сообщений, т. 3, «Наука», М., 1975, стр. 316.
28. Франц, пат. 1534566 (1968); С. А., 21911z (1970).
29. Э. А. Меллер, Л. Г. Селезнев, Ф. И. Лукницкий, Л. М. Сухманева, М. А. Векслер, Новости электрохимии органических соединений 1973, тезисы докладов, «Зинатне», Рига, 1973, стр. 22.
30. И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, А. И. Борисов, Авт. свид. СССР № 255235; Бюлл. изобр., 1969, № 33, 20.
31. А. И. Борисов, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Электрохимия, 6, 1397 (1970).
32. Л. А. Музыченко, А. И. Борисов, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Хим. пром., 1970, № 4, 276.
33. М. Я. Фиошин, А. И. Борисов, И. А. Авруцкая, Л. А. Музыченко, ДАН, 193, 872 (1970).
34. М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, А. И. Борисов, Л. А. Чупина, Электрохимия, 6, 1393 (1970).
35. М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, А. И. Борисов, Л. А. Чупина, Там же, 7, 397 (1971).
36. А. И. Борисов, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Авт. свид. СССР № 288749; Бюлл. изобр., 1971, № 35, 221.
37. А. И. Борисов, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Электрохимия, 7, 1877 (1971).
38. М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, А. И. Борисов, А. Н. Макаров, Там же, 8, 748 (1972).
39. А. И. Борисов, И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, А. Н. Макаров, Авт.свид. СССР № 327158; Бюлл. изобр., 1972, № 5, 61.
40. А. А. Безр, Н. А. Преображенский, Ж. прикл. хим., 19, 1121 (1946).
41. И. П. Чернобаев, Авт. свид. № 297278; Бюлл. изобр., 1971, № 29, 218.
42. М. А. Дасоян, Химические источники тока, «Энергия», Л., 1969.
43. И. А. Авруцкая, М. Я. Фиошин, Т. Е. Мулина, Т. А. Архипова, Электрохимия, 11, 1260 (1975).
44. П. Д. Луковцев, в Тр. 4-го совещания по электрохимии, М., 1959, стр. 773.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева