

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и И. И. АРЯМОВА

**ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЯ АЦЕТОНА В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ ПРИРОДЫ КАТОДА И КАТАЛИЗАТОРОВ**

Введение

Несмотря на то, что некоторыми авторами уже показана возможность получать продукты электровосстановления ацетона, т. е. пинакон, изопропиловый спирт и пропан (<sup>1</sup>), остаются недостаточно уточненными условия получения этих продуктов как в кислых, так и в щелочных растворах. Поэтому представляют еще значительный интерес новые исследования в целях разработки технической методики получения весьма ценных продуктов — пинакона, изопропилового алкоголя, а также для большего уточнения физико-химических условий течения электродных процессов в кислотных средах.

В качестве катодов мы испытали свинец, медно-свинцовые сплавы, цирконий, графиты, как сулившие больший или меньший успех. На всех катодах, кроме упомянутых веществ, образовывались маслообразные металлорганические соединения, затрудняющие синтез полезных веществ, а потому приходилось выбирать условия, при которых эти нежелательные продукты получались бы в возможно меньшем количестве.

Экспериментальное исследование

Для электровосстановления ацетона на катодах из свинца и его сплавов мы применяли электролизеры описанных нами конструкций (<sup>2</sup>); анод изготовлялся из электролитического свинца, катоды были из свинцованной меди или свинцовые. После окончания электролиза катодит подвергался анализу. Пинакон определялся в виде кристаллов шестиводного пинакон-гидрата. Изопропиловый спирт выделялся разгонкой. Количество пинакона, образующееся в отдельные промежутки времени электролиза, определялось титрованием периодатом.

Мы провели сперва ряд опытов по электровосстановлению ацетона на катодах из электролитического свинца, осажденного на медь из азотнокислого раствора (обычно из раствора 50 г/л  $Pb(NO_3)_2$  после 2-минутной обработки в 25%  $HNO_3$ ). Лучшие результаты получены при низкой плотности тока (1 а/дм<sup>2</sup>). Наибольшее количество пинакона обычно получалось в течение первого часа электролиза; затем выход понижался. При израсходовании всего слоя активного свинца с поверхности катода, восстановление полностью прекращалось (после прохождения 5—6 а·ч) и требовалось повторное свинцевание.

При работе с катодами из электролитического свинца, осажденного из гальваностегических растворов, обычных для свинцевания, пинакон образуется лишь в самых незначительных количествах. Однако сви-

нец, осажденный из раствора азотнокислой соли, улучшает влияние покрытия на синтез; оно имеет рыхлую, игольчатую структуру, наличием которой частично объясняется увеличение выходов пинакона. Вследствие уменьшения, выходов во времени при работе таких катодов необходимо обновление свинцового покрытия.

В качестве другого способа повышения активности свинцового катода можно применить механическое впрессовывание порошка металлической меди в поверхность свинца.

Мы обнаружили далее, что введение ионов различных металлов в катодите по-разному отражается на катодном процессе, и иногда очень благоприятно.

Добавление соли меди в катодит. Ацетон восстанавливался на свинцовом катоде-змеевике, охлаждаемом водой. В катодит вводилось 0,2 г пентаводных кристаллов сернокислой меди, после чего на дно выпадает осадок безводной  $\text{CuSO}_4$ , который переходит в раствор по мере выделения меди на катоде. После пропускания 40 а-ч все кристаллы исчезают со дна диафрагмы, и голубое окрашивание катодита пропадает. Поверхность катода после окончания электролиза имела вид губчатого свинца. В растворе накапливалось довольно много металлалкилов и на дно выпадало некоторое количество металлического свинца. Главным продуктом восстановления при данных условиях служит пинакон. Количество изопропилового спирта в продуктах восстановления много меньше по сравнению с электролизом без добавления соли меди. В отдельных опытах получалось лишь 0,07—0,02 г/а-ч изопропилового спирта, а в некоторых случаях он совсем не образовывался.

Работа проводилась все время на одном катоде. Медный купорос вводился в катодит только перед первым опытом. После пропускания 28 а-ч ток выключался, катодит осторожно выливался из диафрагмы с сохранением осадка сернокислой меди, и количество пинакона определялось после кристаллизации, взвешиванием. В электролизер наливался новый катодит (без соли меди) и снова проводился электролиз и т. д. Когда на дне диафрагмы уже не оставалось осадка сернокислой меди, т. е. после прохождения 80 а-ч, выход пинакона начинает падать.

Для нового повышения выхода пинакона требуется добавочное введение сернокислой меди в катодит.

Добавление соли серебра в катодит. При введении в катодит того же состава после начала электролиза 0,13 г/л  $\text{Ag}$  катод покрывался блестящим слоем серебра, который прекращал дальнейшее протекание восстановительного процесса.

В следующих опытах добавлялось 0,04 г/л  $\text{Ag}$ . В этих условиях получалось много металлалкилов, но выход пинакона достигал 0,5—0,7 г/а-ч.

Наибольшие количества пинакона образовывались в первый период электролиза, затем выход пинакона постепенно уменьшался.

Присутствие ионов серебра в катодите дает меньшие выходы пинакона, чем ионы меди, а потому, учитывая, кроме того, что азотнокислое серебро является дефицитным веществом, не следует его рекомендовать для данного синтеза. Однако применение азотнокислого серебра в качестве катализатора заслуживает внимания.

Добавление солей железа и никеля в катодит. Некоторыми исследователями<sup>(1)</sup> установлено, что присутствие солей железа в катодите вызывает замедление и даже полное прекращение восстановления ацетона.

При наших исследованиях оказалось, что в присутствии сернокислого никеля в электролите на катоде происходит лишь выделение водорода и не образуется никаких продуктов восстановления.

Поляризационные кривые для растворов ацетона, содержащих соли железа и никеля, серебра и меди в частях этих кривых, относящихся к низким плотностям тока, имеют ветви, соответствующие выделению металлов, введенных в раствор. Ветви кривых при больших плотностях тока одинаковы как для растворов, содержащих ионы, так и не содержащих их.

В результате наших исследований было установлено, что в целях создания наилучших условий для восстановления ацетона в пинакон, кроме указанных ранее величин, температуры, плотности тока, концентрации, нужен свинцовый охлаждаемый катод и присутствие активаторов ионов меди и свинца.

Ионы меди могут быть введены в виде сернокислой меди либо получены при растворении медных электродов, работающих некоторое время в качестве анодов. Ионы свинца переходят в раствор в процессе вытеснения части меди из этого раствора, а также в составе металлалкилов, образующихся на аноде.

В результате на катоде возникает губка, делающая поверхность его весьма активной и способствующей образованию именно пинакона под влиянием некоторого каталитического воздействия гальванических микропар медь — свинец на поверхности губчатого катода.

Наиболее благоприятные условия для получения пинакона: в составе католита 4 объема ацетона, 1 объем 8*N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> (насыщ.); катод — свинцовый змеевик, охлажденный изнутри водою;  $D_k=9$  а / дм<sup>2</sup>;  $t=10-15^\circ$ . Выход пинакона 1,4—2 г/а-ч (до 50% пинакона). Продолжительность электролиза 4—5 час.

Поступило  
18 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. Tafel, Zs. Elektrochem., 8, 288 (1902); 17, 972 (1911); 44, 323 (1911); E. Müller, *ibid.*, 33, 253 (1927); O. C. Slotterbeck, U. S. Patent 2408036, 24080101.  
<sup>2</sup> Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова, ЖОХ, 18, 337с (1948); Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, ЖФХ, 24, в. 6, 745 (1950).