

УСПЕХИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Н. А. Изгарышев и М. Я. Фиошин (Москва)

Минуло более ста пятидесяти лет с того времени, когда академик В. В. Петров, используя электрический ток от созданной им гальванической батареи, впервые осуществил электролиз некоторых органических соединений (спирт, растительные масла)¹. За это время наука обогатилась огромным количеством примеров превращений органических веществ под действием электрического тока. Среди этих работ почетное место занимают исследования, выполненные русскими и советскими учеными.

Следует отметить, что в ряде солидных монографий иностранных авторов²⁻⁵, вышедших за последние 20—25 лет, работам русских и советских ученых в области электросинтеза органических веществ уделено очень мало внимания.

Исследованиям русских ученых в области органического электросинтеза, выполненным до Октябрьской революции, посвящена статья Хомутова⁶. Ранее опубликованная обзорная статья Мельникова⁷ охватывает главным образом достижения иностранных ученых. Между тем советским ученым принадлежит ряд интересных и оригинальных исследований, являющихся ценным вкладом в теорию и практику органического электросинтеза. Эта сложная область химии, для успешной работы в которой от исследователя требуется хорошее знание как электрохимии, так и органической химии, продолжает привлекать к себе пристальное внимание, так как применение электрического тока позволяет разрешить ряд важных проблем, перед которыми бессильны обычные методы органической химии.

Практика показывает, что при помощи электролиза с успехом можно получать ряд ценных веществ, необходимых при синтезе красителей и каучука, лекарственных и фотографических препаратов, пищевых и душистых веществ⁸. Повидимому, большие перспективы принадлежат электрохимии и в области электрогалоидирования органических веществ⁹. В связи с увеличением энергетических ресурсов нашей страны создаются условия для более широкого и смелого внедрения в промышленность электрохимических способов получения органических препаратов¹⁰.

Учитывая тот факт, что достижения зарубежной науки в области применения электрического тока для синтеза органических веществ с исчерпывающей полнотой освещены в вышеперечисленных монографиях, мы не сочли целесообразным касаться в этой статье работ иностранных авторов. Настоящая статья является попыткой обобщения успехов, достигнутых советскими учеными в области органического электросинтеза, а также достижений в изучении механизма электродных процессов, происходящих при этих синтезах.

Настоящая статья не претендует на изложение всех методов, к которым прибегают исследователи, работающие в области электрохимии органических соединений. Так, за последние годы больших успехов достигла полярография, выделившаяся в особый раздел электрохимии. При помощи полярографических методов иногда удается решить ряд вопросов, возникающих при выборе условий электросинтеза органических соединений, а также установить принципиальную возможность протекания

процессов электровосстановления или электроокисления. Область полярографии органических веществ освещена в обзорных работах, уже опубликованных в советской периодической литературе ^{11, 12}.

* * *

По характеру электродных процессов все реакции электросинтеза органических веществ можно разбить на катодные и анодные. На катоде происходит электровосстановление, а на аноде — электроокисление. Кроме того, на аноде могут протекать реакции замещения (галогидирование, роданирование и т. д.), а также получаться соли органических кислот.

1. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1. Электровосстановление нитросоединений

Большая заслуга в разработке способов электрохимического восстановления нитросоединений принадлежит Кирхгофу. Достоинство работ, принадлежащих этому исследователю, состоит в том, что многие из них были доведены до промышленных масштабов ¹³. Используя в качестве материала катода медь, Кирхгоф совместно с сотрудниками осуществил электровосстановление ряда ароматических нитросоединений: нитрооксифениларсиновой кислоты в аминоксифениларсиновую кислоту ¹⁴, нитробензола в *p*-аминофенол (важный продукт, находящий широкое применение для синтеза ряда красителей, фармацевтических препаратов и проявляющих веществ) ¹⁵. Было проведено также электровосстановление 2,4-динитрофенола в 2,4-динаминофенол (амидол) — ценное вещество, находящее применение в фотографии ¹⁵, *o*-нитрофенола в *o*-аминофенол ¹⁵, *p*-нитрофенетол и *p*-нитроанизол в *p*-фенетидин и *p*-анизидин (оба последних вещества представляют значительный интерес для анило-красочной и фармацевтической промышленности ¹⁵).

Анализируя опытные данные, Кирхгоф и Альбицкая пришли к выводу, что *p*-аминофенол лучше получать электровосстановлением *p*-нитрофенола, а не нитробензола, так как в этом случае удастся избежать образования побочного продукта — сульфата анилина, загрязнявшего *p*-аминофенол при его получении из нитробензола ¹⁶. Все процессы электросинтеза вышеперечисленных ароматических аминсоединений Кирхгоф и сотрудники проводили в сернокислых растворах при довольно значительных плотностях тока ($10\text{--}12\text{A}/\text{dm}^2$) и температурах ($80\text{--}90^\circ$). В этих условиях выходы ароматических аминсоединений достигали $75\text{--}90\%$. Почти всегда в раствор вводились катализаторы (FeSO_4 или KJ).

Электрохимические способы получения азо- и гидразобензола из нитробензола и дианизидина из *o*-нитробензола разрабатывал Золотарев (цитируется по ¹³).

Ряд выводов о каталитическом влиянии материала катода в процессах электровосстановления ароматических нитросоединений (нитробензол, азоксибензол, гидразобензол) в щелочной среде сделал Солодарь ¹⁷. Было исследовано электровосстановление указанных соединений на катодах из никеля, железа, свинца, а также, в отдельных опытах, на катодах из цинка и олова, причем применялись катоды из гладких и губчатых металлов. Солодарь утверждает, что каталитическое влияние материала катода связано не с состоянием поверхности этого катода, а с его природой. Следует заметить, что утверждение Солодаря об отсутствии связи состояния поверхности катода с его каталитическими свойствами сомнительно и не подтверждается работами ряда других авторов ¹⁸⁻²⁵.

Процесс электрохимического получения бензидин-3,3-дисульфокислоты изучали Грубина и Стендер ²⁶. Процесс протекал в две стадии: вначале натриевая соль *m*-нитробензолсульфокислоты в щелочной среде вос-

становились на катоде до смеси азоксипроизводных, а затем эта смесь в слабокислом растворе восстанавливалась электролитически до гидразобензолдисульфокислоты, которая тут же перегруппировывалась в бензидин-3, 3-дисульфокислоту. Авторы подробно исследовали условия осуществления обоих этапов процесса электровосстановления с максимальной эффективностью.

В работе по электровосстановлению нитрометана, проделанной Изгарышевым совместно с Петровой, подробно изучены условия образования метилгидроксиламина и метиламина^{27, 28}.

В качестве катодных материалов авторы применяли олово, никель, платину, графит, медь и свинец. Установлено, что выход метилгидроксиламина (в %) при катодной плотности тока, равной 2 А/дм^2 , и температуре 15° достигает максимального значения (83,1%) на катоде из олова. Метиламин с максимальным выходом по току (47,1%) был получен на катоде из свинца. Показано, что присутствие солей SnCl_2 , VCl_4 и CuCl_2 способствует образованию метиламина без примеси метилгидроксиламина. На основании анализа поляризационных кривых, снятых на вышеперечисленных катодах, было сделано заключение о том, что механизм катодного процесса при электровосстановлении нитрометана заключается в переходе электронов с катода на положительный центр нитрогруппы. В дальнейшем происходит образование групп $-\text{NHOH}$ и $-\text{NH}_2$ при участии активных форм водорода.

Авторы настоящей статьи занимались изучением процесса электровосстановления нитробензойных кислот в аминобензойные кислоты¹⁸⁻²⁰. Выходы аминобензойных кислот сильно зависят от состояния поверхности катода, а также от температуры. При помощи электрокапиллярных кривых была установлена связь между адсорбируемостью нитробензойных кислот на ртутном катоде и их полярностью. Сделаны некоторые выводы о механизме каталитического влияния состояния поверхности катода на электровосстановление ароматических нитросоединений²⁹.

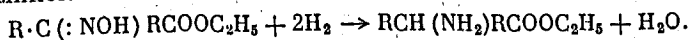
Электросинтез парааминосалициловой кислоты — важного противотуберкулезного средства — изучили Еремин и сотрудники³⁰. Исходным веществом служила 4-нитро-2-оксibenзойная кислота, которая подвергалась электровосстановлению в кислой среде на графитовом катоде в присутствии двухлористого олова и активированного угля.

Березовский и Варков провели электрохимическое восстановление 2-хлорметил-4-нитротолуола ($\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) в *о*-4-ксилидин ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2$)^{31, 32}. Исходный продукт вводили в катодное пространство электролизера в виде суспензии в водной или спиртоводной среде, содержащей серную или уксусную кислоты. Среди изученных материалов для изготовления катода наилучшим оказался цинк, на котором удалось получить *о*-4-ксилидин с выходом, достигающим 78,7%.

Разработкой способа электровосстановления *о*-нитроанилина в *о*-фенилендиамин (продукт, используемый в синтезе лекарственных веществ) занимался Тер-Минасян³³. Им были найдены условия, при которых выход *о*-фенилендиамина по току достигал 87,8%. В качестве материала катода целесообразнее всего применять медь и свинец.

2. Электровосстановление других азотсодержащих групп

Интересное исследование провели Гулевич совместно с Анцыгиным³⁴, разработавшие способ получения β -аминомасляной и γ -аминовалериановой кислот, а также ряда их производных путем электровосстановления эфиров оксиаминокислот:



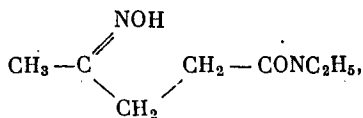
При применении в качестве материала катода губчатого свинца и разделении анодного и катодного пространств диафрагмой удалось получить

в сернокислом растворе выходы аминокислот, достигающие 50—80%. По мнению Гулевича и Анцыгина, электрохимический способ получения α -аминомасляной и γ -аминовалериановой кислот и их производных заслуживает предпочтения перед химическим способом.

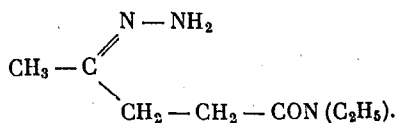
Электровосстановлением кетоксимов и альдоксимов ароматического ряда занимался Капланский³⁵. В его работах электролизу подвергались солянокислые растворы оксимов, содержащие спирт. В качестве катода был использован губчатый свинец. Катодное пространство отделялось от анодного пористой диафрагмой. При электровосстановлении бензофеноноксима, $(C_6H_5)_2C:NOH$, удалось получить солянокислый бензтидриламин с выходом 70% от теории. При электролизе ацетофеноноксима, $C_6H_5(C_6H_5)C:NOH$, в катодном пространстве происходило образование солянокислого α -фенилэтиламина с выходом 58% от теории. Автор изучил также электровосстановление бензальдоксима и ванилиламина и получил соответственно солянокислые соли бензиламина с выходом 67,4% и ванилиламина с выходом 63% от теории. При электровосстановлении дибензилкетоксима получался дибензилкарбинамин с выходом 42% от теории.

Восстанавливая салициламид на ртутном катоде, Кирхгоф и Степанов получили салигенин с выходом 73%³⁶.

Электрохимический способ получения 1-диэтиламино-4-аминопентана, $CH_3-C(NH_2)H-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$, являющегося очень важным продуктом при производстве противомаларийных препаратов (плазмохина и атерина), предложил Топчиев³⁷. Исходными веществами были оксим диэтиламида левулиновой кислоты:



или гидразон диэтиламида левулиновой кислоты:

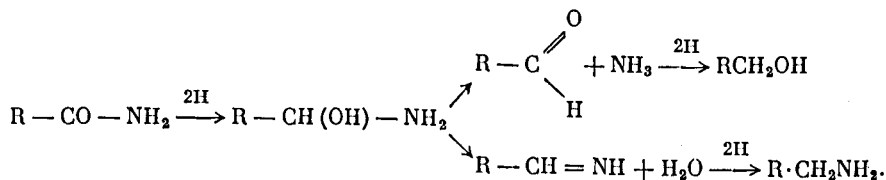


Эти вещества восстанавливались в сернокислой или солянокислой среде на свинцовом катоде в присутствии катализаторов (сурьма, мышьяк, олово или их соли). Допускались значительные плотности тока (0,2—0,4 А/см²).

Ряд ценных данных о процессе электровосстановления пептидной и открытой пептидной группировок был получен Гавриловым и сотрудниками³⁸⁻⁴². Эти исследования связаны с работами Гаврилова в области белков. Гаврилов и Коперина изучили возможность электровосстановления 31 соединения, содержащих группу $CO-NH$, и установили ряд интересных закономерностей³⁸. Так, амиды ароматических кислот поддаются электровосстановлению на свинцовом катоде, покрытом свинцовой губкой, лишь в том случае, когда фенил непосредственно связан с карбонилем амида. Например, с почти теоретическими выходами удалось восстановить бензамид, $C_6H_5CONH_2$, N -метилбензамид, $C_6H_5CONH(CH_3)$, и т. д. Если же фенильная группа удалена от карбонила хотя бы на один атом или же совсем отсутствует, то восстановления не происходит. Например, не удается восстановить формамид, $HCONH_2$, фенацетуровую кислоту, $C_6H_5CH_2CONHCH_2COOH$, и т. д. Свойством активировать процесс электровосстановления обладает не только фенильная, но и метильная группа. Например, амид фенилуксусной кислоты, $C_6H_5CH_2CONH_2$, не восстанавливается на катоде. Однако если вместо водорода к замещенному азоту ввести метиль-

ную группу, то соединение $C_6H_5CH_2CONHCH_3$ будет восстанавливаться на 40%, а соединение $C_6H_5CH_2CON(CH_3)_2$ — диметиламид фенилуксусной кислоты — восстанавливается на 100%. Фенильная и метильная группы активируют также электровосстановление амидов муравьиной и уксусной кислот. Гаврилову и Копериной удалось показать, что дикетопиперазин, у которого группировка $-CO-NH$ входит в циклическое соединение, может быть восстановлен в пиперазин на 90—100%. Экспериментальные данные позволили авторам сделать вывод, что полипептиды и цепочечные полипептидные части молекул белков не поддаются электровосстановлению.

Коперина и Ключарева изучили также кинетику и механизм электровосстановления некоторых амидов³⁹. По мнению авторов, схема катодного процесса может быть представлена следующим образом:



Таким образом, в зависимости от условий, процесс может идти как в сторону образования спирта, так и в сторону образования амина. Авторы провели электровосстановление бензамида и гиппуровой кислоты и показали, что можно получить соответствующие аминокислоты с выходами до 95%. Были вычислены константы скорости обеих возможных реакций и показано, что эти константы являются характерными величинами для различных соединений. На основании полученных данных авторы сделали вывод, что константы скорости реакций дают возможность судить и о направлении процесса электровосстановления амидов.

Гаврилов и Коперина предложили использовать метод электровосстановления для количественного определения циклических ангидридов аминокислот (дикетопиперазинов) в белках⁴⁰. Ввиду того что пептиды и аминокислоты не восстанавливаются, весь водород идет лишь на восстановление дикетопиперазинов, и по количеству поглощенного водорода можно судить о количестве дикетопиперазина. Впоследствии Гаврилов и Коперина изучили электровосстановление дикетопиперазинов, некоторых амидов, аминокислот и белков на ртутном катоде⁴¹. Удалось установить, что дикетопиперазины восстанавливаются на 70—95%, амиды — на 90—100% и желатина — на 27%. Изученные аминокислоты (кроме цистина), а также пептиды на ртутном катоде не восстанавливаются.

Недавно Иоанисиани, используя метод, разработанный Гавриловым и Копериной, провел электровосстановление еще ряда белков (глиадина, казеина, эдестина, пластеина и т. д.) с целью определения содержания амипного и общего азота в исходных и восстановленных белках⁴².

Изгарышев совместно с Кругликовым провели электровосстановление *p*-нитрозодиэтиланилина в *p*-аминодиэтиланилин, являющийся важным препаратом, находящим большое применение в цветной фотографии в качестве проявляющего вещества⁴³. Используя в качестве катода свинец, авторы достигли выхода *p*-аминодиэтиланилина по веществу 94—97% от теоретического и по току — 70—75%. Католит состоял из суспензии *p*-нитрозодиэтиланилинсульфата в метиловом спирте.

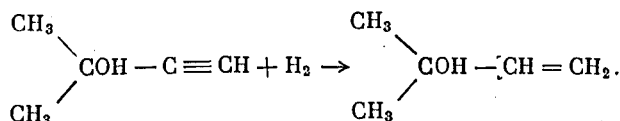
3. Электровосстановление соединений с двойной и тройной связями

Работы в области электрогидрирования ненасыщенных соединений связаны с решением ряда важных проблем, имеющих промышленное значение, так как некоторые продукты гидрирования применяются для синтеза ценных веществ.

Основоположником промышленного синтеза каучука является С. В. Лебедев. В поисках различных способов получения дивинила, полимеризацией которого получается синтетический каучук, Лебедев, Гуляев и Васильев прибегли к электрогидрированию винилацетилену ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$)⁴⁴. Процесс электрогидрирования протекал на медном (или латунном) катоде, покрытом платиновой чернью, при плотности тока 1—1,5 А/дм². Продуктом электрогидрирования являлся дивинил, образовывавшийся с выходом 95,8%, т. е. гидрирование происходило почти исключительно по месту тройной связи. Попытки провести процесс электрогидрирования на гладких медном, латунном или платиновом катодах хороших результатов не дали; авторы считают, что платиновая чернь, наносимая на поверхность медного или латунного катода, играет роль катализатора, присутствие которого обязательно для получения дивинила с высоким выходом.

Исключительно большое значение имеют исследования в области синтеза изопренового каучука, предпринятые А. Е. Фаворским и его школой. Фаворскому удалось получить из ацетилену и его производных ряд ацетиленовых спиртов. Фаворский, а также его ученики и последователи осуществили электрогидрирование этих спиртов и ряда других ненасыщенных соединений^{21, 23, 43, 60}. Проведенные работы представляют не только теоретический, но и большой практический интерес, так как продукты электрогидрирования ацетиленовых спиртов — винилкарбинолы — являются исходными веществами для синтеза изопренового каучука.

Одна из первых работ Фаворского в области электросинтеза посвящена электрогидрированию диметилацетиленилкарбинола в растворе соды⁴⁵. Электросинтез проводился в электролизере с диафрагмой при плотности тока на медном катоде равной 0,5—1,0 А/дм². Главным продуктом реакции является диметилвинилкарбинол (выход около 80%), т. е. присоединение водорода происходило по месту тройной связи:



В дальнейшем Лебедева и Бакши внесли некоторые видоизменения в условия реакции, предложив применять в качестве катода любой материал, предварительно покрытый тонким слоем серебра⁵⁰. В этом случае процесс электрогидрирования совершается с большей скоростью, а качество получаемого продукта выше. При проведении электрогидрирования диметилацетиленилкарбинола в сернокислой среде процесс идет иначе, чем в щелочной среде⁴⁷. В сернокислой среде электрогидрирование диметилацетиленилкарбинола приводит к образованию сложной смеси, из которой Фаворскому и Лебедевой удалось выделить, кроме неизменного исходного продукта, также изопрен, диметилвинилкарбинол, продукт его изомеризации — изобутенилкарбинол, а также еще два спирта — линалоол и гераниол. Кроме того, из образовавшейся сложной смеси удалось получить еще диметилтриметиленгликоль и терпегидрат. Часть смеси оставалась неизученной.

На основании полученных данных А. Е. Фаворский и А. И. Лебедева сделали предположение о механизме синтеза терпенов в растительных организмах. Согласно этому предположению все терпены синтезируются в растениях в результате превращений диметилвинилкарбинола и продукта его изомеризации — изобутенилкарбинола, протекающих в присутствии некоторых кислых катализаторов.

Электрогидрирование спиртов, содержащих помимо тройной еще и двойную связь, Фаворский изучал совместно с Головчанской^{48, 49}. В качестве исходного вещества был избран диметилвинилацетиленилкарбинол — $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. При электрогидрировании этого спирта на

медном катоде в электролите, содержащем бикарбонат натрия, помимо исходного вещества, растворенного в этиловом спирте, образуется сложная смесь спиртов. Анализ продуктов, содержащихся в этой смеси, показал, что электрогидрирование диметилвинилацетиленилкарбинола протекает преимущественно по месту тройной связи, хотя не исключена возможность присоединения водорода по месту двойной связи. Позднее Лебедевой было показано, что при высокой анодной плотности тока (до 4 А/дм^2) можно гидрировать ацетиленовые спирты в электролизере без диафрагмы и получать соответствующие этиленовые спирты с выходами 80—90% и лишь следы побочных продуктов⁵². Слишком сильное снижение анодной плотности тока в электролизере без диафрагмы приводит к появлению значительного количества различных побочных продуктов. Развивая работы по электрогидрированию ацетиленовых спиртов, Лебедева предложила заменить щелочь, служившую анолитом, раствором поваренной соли и таким образом получать одновременно винилкарбинол (в катодном пространстве), а на аноде — хлор⁵¹. В качестве катода применялась красная медь. Вместо меди Лебедева предложила применять каркас из железа, стекла, или керамики⁵³. На поверхность каркаса из этих материалов предварительно наносили слой губчатой меди. Продолжая свои исследования по электрогидрированию ацетиленовых спиртов, Лебедева всесторонне изучила вопрос о роли природы материала катода и состояния его поверхности²¹⁻²³. Удалось установить, что гидрирование ацетиленовых спиртов протекает с большей легкостью на тех катодах, с металлом которых может происходить химическое взаимодействие гидрируемого вещества²¹. Для сравнительной оценки гидрирующей способности катодов из различных материалов Лебедева прибегла к измерению потенциалов этих катодов до и после прибавления деполяризаторов, в качестве которых служили диметилацетиленилкарбинол и продукт его восстановления — диметилвинилкарбинол²². Таким образом было испытано 12 металлов. Наибольшее снижение потенциалов наблюдалось у катодов, покрытых никелевой или платиновой чернью. На этих катодах процесс гидрирования диметилацетиленилкарбинола не останавливается на стадии диметилвинилкарбинола, а продолжается дальше, до диметилэтилкарбинола, т. е. происходит гидрирование двойной связи. Поэтому получить диметилвинилкарбинол удастся только при использовании в качестве катода меди или серебра, снижение потенциалов которых в присутствии диметилацетиленилкарбинола меньше, чем у катодов платинированных или покрытых никелевой чернью. Подобно диметилацетиленилкарбинолу ведет себя метилэтил-ацетиленилкарбинол. Лебедева подробно изучила также влияние состояния поверхности медного катода на выходы диметилвинилкарбинола при электрогидрировании диметилацетиленилкарбинола²³. Выяснилось, что максимальные выходы диметилвинилкарбинола (87,4%) достигаются на медном катоде, покрытом серебром. Способ электрогидрирования метил-трет-бутилацетиленилкарбинола, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, разработала Фаворская⁵⁴. В результате этого исследования удалось установить, что присоединение водорода по месту тройной связи происходит лишь при электрогидрировании метил-трет-бутилацетиленилкарбинола на посеребренном медном катоде в водно-спиртовой щелочной среде. При анализе продуктов гидрирования удалось обнаружить метил-трет-бутилвинилкарбинол. Реакция на ацетиленовый и предельный спирты была отрицательной. Помимо ацетиленовых спиртов, содержащих метильные группы, Лебедевой совместно с Мишиной было изучено электрогидрирование диэтил-ацетиленилкарбинола⁵⁵. Процесс проводился в электролизере с диафрагмой. Для увеличения растворимости диэтилацетиленилкарбинола в католит добавлялся спирт. Продуктом гидрирования был не описанный ранее в литературе диэтилвинилкарбинол, который образовывался с выходом 91—97% при условии применения в качестве катода посеребренной меди. Одна из последних работ Лебедевой посвящена электрогидри-

рованию диацетиленовых гликолей⁵⁶. В качестве объекта исследований был избран диметил-2,7-октадиен-3,5-диол-2,7. Процесс проводился в водноспиртовом растворе едкого натра в электролизере с диафрагмой. Автор отмечает, что на процесс оказывает благоприятное влияние предварительная обработка поверхности медного катода с целью нанесения на нее окиси меди. Из смеси продуктов гидрирования Лебедевой удалось выделить: 1) диэтиленовый спирт (диметил-2,7-октадиен-2,4-ол-7), являющийся гомологом линалоола; 2) диметил-2,7-октадиен-3,5-диол-2,7; 3) ацетиленовый спирт (диметил-2,7-октин-4-диол-2,7). Таким образом присоединение водорода к диацетиленовому гликолю происходит по всем теоретически возможным направлениям.

Изучением поведения соединений с ненасыщенными связями при их электрогидрировании занимался и еще целый ряд авторов⁵⁷⁻⁶⁰. Так, Азербайев произвел гидрирование 1-ацетиленилциклогексанола-1 в щелочной среде на медном катоде и показал, что продуктом гидрирования является 1-винилциклогексанол-1, образующийся с выходом 88—89% от теории⁵⁷.

Электрогидрированием винилацетиленовых соединений занимались Клебанский, Попов, Цукерман⁵⁸. Авторами была разработана специальная конструкция электролизера, в которой они старались создать условия для надежного контактирования гидрируемого вещества с катодом при условии герметичности электролизера и предупреждения диффузии из анодного пространства в катодное. Продуктом гидрирования являлся бутadiен, который в лучшем случае образовывался с выходом 35%. Побочных продуктов не было найдено. Авторы отмечают, что процесс гидрирования протекает только на платинированном медном катоде, причем присоединение водорода происходит лишь по месту тройной связи. Попытки провести гидрирование на гладкой платине положительных результатов не дали.

При электрогидрировании дивинилацетилена Клебанский, Еленевский и Чугунов получили следующие продукты⁵⁹: 1) гексатриен — 1,3,5- $(\text{CH}_2 = \text{CHO} = \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2)$, т. е. присоединение водорода происходит в положение 3—4 по месту тройной связи; 2) гексатриен — 2,3,5- $(\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2)$, в данном случае присоединение водорода происходило в положение 1—4; 3) гексен-1-ин-3- $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2)$, водород присоединяется в положение 1—2; 4) гексатриен — 2,3,4- $(\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3)$; наконец, присоединение водорода происходило в положение 1—6 по концам цепи.

Авторы испробовали катоды из меди, амальгамированной меди, свинца никеля, платинированной платины и ртути. Лучшие результаты были достигнуты на ртутном катоде. Этот факт авторы объясняют тем, что поскольку процесс происходит в щелочной среде, возможно образование амальгамы щелочного металла, участвующей в восстановительном процессе. Продуктом гидрирования в электролизере с диафрагмой и ртутным катодом был гексатриен-2,3,4.

Шихиев изучил электрогидрирование некоторых ацетиленовых ацеталей (всего семи ацеталей)⁶⁰. Во всех случаях гидрирование идет по месту тройной связи с образованием стойких виниловых ацеталей, полученных Шихиевым впервые.

Новый вид катода для электровосстановления непредельных органических соединений предложили Еленевский и Антипин⁶¹. Авторы доказали, что покрытие медного или никелевого катодов чередующимися тонкими слоями гальванической меди и никеля повышает эффективность процесса электровосстановления. Было показано, что на медном или никелевом катодах, покрытых медью и никелем указанным способом, восстановление цитраля приводит к образованию цитронеллала с выходом 45—50%, тогда как на простых медных или никелевых катодах восстановления цитраля вообще не происходит.

4. Электровосстановление некоторых гетероциклических соединений

Электровосстановление пиридина изучал Дроздов⁶². Им было установлено, что наиболее важным из всех изученных факторов является концентрация серной кислоты в катодите. Плотность тока на катоде и температура катодита не оказывают существенного влияния на процесс электровосстановления. При проведении процесса в электролизере с диафрагмой и свинцовым катодом выход пиперидина — основного продукта восстановления пиридина — составлял 84%. При слишком сильном понижении концентрации серной кислоты в катодите образуются значительные количества других продуктов — ди- и полипиперидилов. При проведении процесса без диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства, происходит довольно сильное окисление пиридина и пиперидина.

Обстоятельное изучение процессов электровосстановления ряда органических веществ, в том числе и гетероциклических соединений на ртутном катоде, провел Левченко совместно с сотрудниками⁶³⁻⁷¹.

Левченко отметил различие между восстановлением органических веществ на ртутном катоде с обновляющейся поверхностью и восстановлением на необновляющемся ртутном катоде^{63, 68, 69}. В зависимости от состояния ртутного катода Левченко различает три случая: 1) обновление катодной ртути увеличивает скорость электровосстановления; 2) обновление катодной ртути уменьшает скорость реакции электровосстановления и, наконец, 3) обновление катодной ртути не отражается на скорости реакции. Обновление катодной поверхности достигалось применением двух типов электродов: «воронкообразного» и «струйчатого». Свои выводы Левченко проверил на ряде конкретных синтезов. Было установлено, что выходы продуктов восстановления акипитовой кислоты, хинолина, хинальдина и 8-метилхинолина в кислой и щелочной средах значительно возрастают с переходом от неподвижного к обновляющемуся ртутному катоде. Автор объясняет этот факт каталитическим влиянием ртути на процесс электровосстановления, которое усиливается при обновлении поверхности ртути. Обновление катодной ртути снижает скорость катодной реакции при электровосстановлении нафталина и антрацена: на быстро обновляющемся ртутном катоде в щелочной среде осуществить эту реакцию не удастся. На неподвижной поверхности ртутного катода восстановление нафталина и антрацена дает результаты, аналогичные восстановлению этих веществ амальгамой натрия. Ввиду того что амальгама натрия образуется в устойчивой форме лишь в щелочной среде, провести электровосстановление нафталина и антрацена в кислой среде не удастся. При электровосстановлении сорбиновой кислоты обновление ртути не изменяет скорости электродной реакции. Левченко считает, что его выводы могут иметь практическое значение даже в тех случаях, когда скорость реакции при обновлении поверхности катодной ртути падает. Этот случай может найти применение при проведении электроокислительных процессов. Если продукты электроокисления не восстанавливаются на обновляющемся ртутном катоде, то, применив такой катод, можно проводить электролиз без диафрагмы. Основными объектами при проведении электролиза с ртутным катодом были избраны хинолин и его производные.

При изучении электровосстановления хинолина, C_9H_7N , среди ранее известных продуктов восстановления (тетрагидрохинолина, $C_9H_{11}N$, и полимеров дигидрохинолина — димера, $(C_9H_9N)_2$, и тримера, $(C_9H_9N)_3$), Левченко обнаружил неизвестный продукт, оказавшийся мономером дигидрохинолина, C_9H_9N ⁶⁴. Этот продукт образуется лишь в щелочной среде. В кислой среде мономер дигидрохинолина не образуется, так как происходит его полимеризация в тример.

Левченко совместно с Грабецким осуществил электровосстановление полимеров дигидрохинальдина⁶⁵. Продуктами электровосстановления димера дигидрохинальдина, $(C_{10}H_{11}N)_2$, в щелочной среде являются тетра-

гидрохинальдин, $C_{10}H_{13}N$, и тример дигидрохинальдина, $(C_{10}H_{11}N)_3$. В кислой среде удалось обнаружить среди продуктов электровосстановления димера тетрагидрохинальдина тример дигидрохинальдина и новую изомерную форму димера дигидрохинальдина, не поддающуюся дальнейшему электровосстановлению. Попытки восстановить тример дигидрохинальдина в кислой среде привели к образованию лишь небольшого количества тетрагидрохинальдина.

Левченко изучил также процесс электровосстановления хинальдина в кислой⁶⁶ и в щелочной⁶⁷ средах. В кислой среде в катодном пространстве электролизера с диафрагмой образуются тример и димер дигидрохинальдина. При электролизе хинальдина в щелочной среде удалось, наряду с тетрагидрохинальдином и тримером дигидрохинальдина, получить новую изомерную форму димера дигидрохинальдина, ранее в литературе не описанную.

Работа Левченко, сделанная совместно с Зацем, посвящена электролитическому восстановлению изомера хинальдина — лепидина в кислой и щелочной средах^{70,71}. В кислой среде были получены тетрагидролепидин и димер дигидролепидина⁷⁰. В щелочной среде удалось установить образование следующих продуктов: димера дигидролепидина, окиси дигидролепидина, $(C_{10}H_{10}N)_2O$, оксидигидролепидина, $C_{10}H_{11}ON$, а также тетрагидролепидина⁷¹. В этой работе были подробно изучены условия электровосстановления лепидина и их влияние на выход вышеперечисленных продуктов электросинтеза. Левченко с сотрудниками провели большое и интересное исследование. Однако, как нам кажется, выводы относительно схемы электровосстановления хиналина, хинальдина и лепидина, а также их производных недостаточно убедительны и нуждаются в дополнительной проверке. Вызывают также сомнение утверждения о каталитическом влиянии ртути на процесс электровосстановления, что было уже подвергнуто критике Войткевичем⁷².

5. Электровосстановление альдегидов и кетонов

Кирхгоф совместно со Степановым сконструировали укрупненный электролизер с ртутным катодом для электровосстановления ацетона в изопропиловый спирт⁷³, который им удалось получить с выходом 33%.

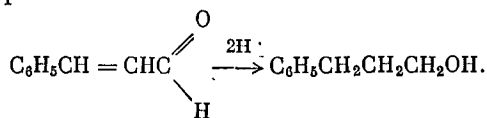
Важной технической проблеме — синтезу этилового спирта посвящена работа Кагана и Крюкова⁷⁴. В качестве исходного вещества служил ацетальдегид, подвергавшийся электровосстановлению на свинцовом катоде, освинцованном электролитическим способом. Электроды, имевшие форму цилиндров, располагались концентрически и отделялись друг от друга диафрагмой. Катодит состоял из смеси ацетальдегида с 11%-ной серной кислотой. При катодной плотности тока $3,5 \text{ A/dm}^2$ и температуре $17-18^\circ$ удалось получить этиловый спирт с выходом 85,8% по веществу и 91,8% по току.

Ершов совместно с Зепаловой-Михайловой занимался также разработкой способа получения нормального амилового спирта электровосстановлением ацетопрпилового спирта на кадмиевом или кадмированном железном катоде⁷⁵. Электролитом служила серная кислота. В электролизере с диафрагмой удалось получить очень чистый нормальный амиловый спирт с выходом 50%. Авторы указывают, что этот синтез ранее не был описан.

В исследовании, проведенном одним из авторов настоящей статьи совместно с Арямовой, предполагалось разработать способ электровосстановления ацетона в пинакон в кислой среде на катодах из свинца, медно-свинцовых сплавов, циркония и графита. Удалось подобрать условия, при которых пинакон получался с выходом 50%^{24, 25}. Серьезное влияние на выход пинакона оказывает состояние поверхности катода.

Хомяков и Томилов предложили способ получения пинакона электровосстановлением ацетона в щелочной среде на катоде из губчатого цинка,

при плотности тока $0,1\text{--}0,3\text{ А/см}^2$ и температуре электролита $15\text{--}20^\circ\text{C}$ Яхилевич установил возможность получения электрохимическим способом гидрокоричного спирта, имеющего применение в парфюмерии⁷⁷. Сырьем для получения этого вещества служил коричный альдегид, подвергавшийся электровосстановлению на ртутном катоде в электролизере с деревянной диафрагмой:



Выход гидрокоричного спирта при комнатной температуре и катодной плотности тока $0,06\text{ А/см}^2$ достигал 70%. Попытка восстановить в тех же условиях *p*-изопропил- α -метилкоричный альдегид в *p*-изопропил- α -метилгидрокоричный альдегид (цикламенальдегид) успеха не имела.

6. Электровосстановление органических кислот

Исходным продуктом для синтеза ряда ценных душистых веществ (например, кумарина) является салициловый альдегид. Разработкой способа получения этого важного соединения занимались Рутовский и Королев⁷⁸. Салициловый альдегид получался восстановлением салициловой кислоты на ртутном катоде в электролизере с диафрагмой. При катодной плотности тока $0,0225\text{ А/см}^2$ и температуре католита $15\text{--}20^\circ$ удалось получить салициловый альдегид с выходом 34%. Рутовский и Королев отметили, что в отсутствие диафрагмы можно подобрать условия, при которых салициловая кислота будет восстанавливаться до салицилового спирта (салигенина). Последний образуется с выходами, достигающими 45%.

С большим успехом способ получения салицилового альдегида разрабатывали Войткевич и Хомяков⁷⁹. Салициловый альдегид получался прямым электровосстановлением салициловой кислоты. Амальгама натрия была низкопроцентной (0,1—0,2). Для предотвращения дальнейшего восстановления салицилового альдегида в раствор вводился парализин, связывавший салициловый альдегид и уводивший его из сферы реакции. Авторам удалось достигнуть условий, при которых выход салицилового альдегида составлял 62—64% от теории при использовании тока на 27—29%.

Одним из способов получения ванилина является конденсация гваякола с глиоксиловой кислотой. Разработкой этого способа занимались Челинцев и Родневич⁸⁰. Глиоксиловую кислоту авторы получали электровосстановлением щавелевой кислоты в сернокислом растворе. Процесс проводился в электролизере с диафрагмой. В качестве материалов катода использовались ртуть и свинец. Авторы сообщают, что при катодной плотности тока $0,10\text{--}0,15\text{ А/см}^2$ был получен бесцветный раствор глиоксиловой кислоты. Работой Челинцева и Родневич проблема электрохимического получения глиоксиловой кислоты не была исчерпана. В этой области работал Золотарев, который проводил процесс в электролизере с концентрически расположенными свинцовыми электродами⁸¹.

Процесс электровосстановления щавелевой кислоты в глиоксиловую, изучал Изгарышев совместно с Арямовой^{82,83}. Им удалось показать, что поляризационные кривые, снятые на катодах из платины, меди и никеля в серной кислоте, не отличаются от поляризационных кривых, полученных в тех же условиях, но в присутствии щавелевой кислоты. Это соответствует отсутствию восстановления щавелевой кислоты на катодах из платины, никеля и меди. На свинце и ртути поляризационные кривые имеют сложную форму, которая зависит не от состояния поверхности электрода, а от изменений, происходящих в электролите при электровосстановлении щавелевой кислоты.

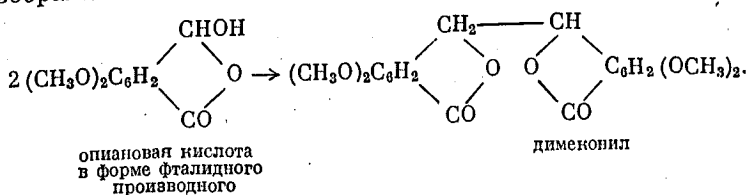
Более удачные результаты при электровосстановлении щавелевой кислоты в глиоксильную получены Хомяковым и Войткевичем^{72, 84}. Примененный ими способ отличался тем, что щелочной раствор щавелевой кислоты покрывал поверхность ртутного катода тонким слоем. Таким путем обеспечивалась высокая объемная концентрация тока. Глиоксильная кислота получалась с выходом 78% от теории при использовании тока на 52%.

Восстанавливая щавелевую кислоту в 10%-ной серной кислоте, Ершов и Пятницкая подобрали такие условия, при которых щавелевая кислота восстанавливалась в гликолевую с выходом, достигающим 50%⁸⁵.

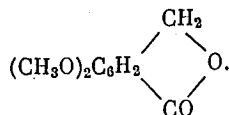
Среди классических исследований Демьянова в области циклических полиметиленовых углеводородов имеется работа по электролизу растворов щелочных солей полиметиленкарбоновых кислот⁸⁶. При электролизе циклопропанкарбоновой (триметиленкарбоновой) кислоты в щелочной среде возникают газообразный продукт — пропилен — и смесь веществ, в которой содержатся: сложный эфир аллилового спирта и циклопропанкарбоновой кислоты, аллиловый спирт, акролеин и смола — продукт полимеризации акролеина. Среди продуктов электролиза циклобутанкарбоновой кислоты Демьянов обнаружил циклобутанол, эфир циклобутанола и циклобутанкарбоновой кислоты. Кроме того, были выделены смолистые продукты неизвестного состава. Из продуктов электролиза циклогексанкарбоновой кислоты были выделены циклогексанол и циклогексанон. Опыты проводились в электролизере с платиновыми электродами при катодной плотности тока 0,18—0,27 А/дм² и анодной плотности тока — 1,04—0,06 А/дм².

Поварний и Калье, используя в качестве электродов платинированную платину, подвергли электролизу смесь натриевых солей щавелевой и уксусной кислот и получили формальдегид⁸⁷.

В. М. Родионов с сотрудниками является автором ряда оригинальных работ по электролизу ароматических карбоновых кислот⁸⁸⁻⁹⁵. Первой работой Родионова в этой области является электролиз опиановой кислоты, проведенный совместно с Беловым и Левченко⁸⁸. Опиановая кислота вводилась в электролит в виде калиевой соли. Реакция проводилась в электролизере без диафрагмы с обновляющимся ртутным катодом, что позволяло удалять образующуюся амальгаму калия. Из раствора после электролиза был выделен димеконил, образовавшийся в двух изомерных формах (α и β) с выходом 40—45% от теории. При низких плотностях тока количество α -димеконила возрастает. Суммарная реакция может быть изображена схемой:



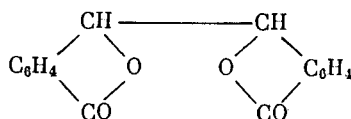
Помимо димеконила в растворе был обнаружен также меконин:



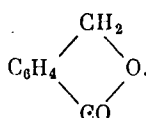
Вначале авторы предположили, что образование димеконила происходит на аноде. Однако повторная экспериментальная проверка не подтвердила этого предположения⁹⁰. При проведении процесса в электролизере с диафрагмой димеконил был обнаружен лишь в катодном пространстве. В анодном пространстве опиановая кислота остается неизмен-

пой. Следовательно, димеконил образуется в результате восстановления опиановой кислоты на катоде.

Наряду с опиановой кислотой В. М. Родионов и В. В. Левченко провели электролиз бензальдегид-*о*-карбоновой кислоты в электролизере с диафрагмой и обновляющимся ртутным катодом⁹⁰. При катодной плотности тока 23 А/дм^2 в католите образуется смесь двух изомеров гидродифталилов (α и β):

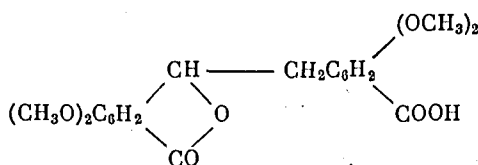


и значительное количество фталида:

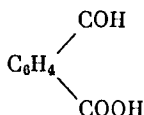


Помимо этих продуктов, в католите было обнаружено незначительное количество фталевой кислоты и около 35—40% непрореагировавшей бензальдегид-*о*-карбоновой кислоты.

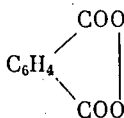
Дальнейшее изучение электролиза опиановой кислоты показало, что меконин не может быть продуктом восстановления димеконила⁹¹⁻⁹⁴. Восстановление димеконилов в электролизере с диафрагмой приводит к образованию не меконина, а меконил-вератрил-*о*-карбоновой кислоты⁹⁴:



Родионов и Зворыкина изучили также электролиз фталевой кислоты и ее производных^{93, 95}. В результате проведения электровосстановления фталевой кислоты, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, удалось получить небольшое количество бензальдегид-*о*-карбоновой кислоты:

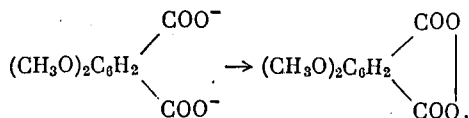


и значительные количества лафталида и гидродилафталила, причем авторы считают^{93, 95}, что бензальдегид-*о*-карбоновая кислота образуется в результате разложения водой промежуточного продукта — внутримолекулярного пероксида:

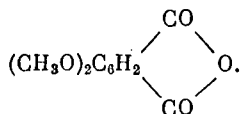


Электролиз кислых эфиров фталевой кислоты дал иные результаты. При электролизе калиевой соли кислого этилового эфира фталевой кислоты из электролита удалось выделить кислый эфир дигидрофталевой кислоты, фталид и небольшое количество смеси гидродифталилов с бензойной кислотой. Замена обновляемого ртутного катода необновляемым не влияет на природу образующихся продуктов. В качестве анода использовалась платина. Результаты опытов остаются прожними при замене этильной группы в эфире фталевой кислоты метильной группой.

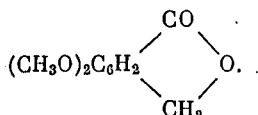
Наконец, Родионов и Зворыкин провели электролиз диметоксифталевой (гемипиновой кислоты)⁹². Гемипиновая кислота использовалась в виде калиевой соли. Процесс происходил при катодных плотностях тока 22—50 А/дм² и температурах 20—55°. Из раствора после электролиза удалось выделить значительное количество непрореагировавшей гемипиновой кислоты и нейтральное вещество, которое оказалось псевдомеконином. Авторы дали схему реакции на катоде, в качестве которого служила ртуть. Калиевая соль гемипиновой кислоты при электролизе образует внутримолекулярный пероксид:



который на катоде переходит в гемипиновый ангидрид:



В результате восстановления последнего на катоде образуется псевдомеконин:



В дальнейшем Родионов в своих работах не раз обращался к электрохимическим методам. Так, с группой сотрудников он доказал возможность получения ω-оксипентадекановой кислоты электролизом калиевой соли ацетата окси-11-ундекановой кислоты совместно с калиевой солью кислого эфира адипиновой кислоты⁹⁶.

Родионов и Смольянинова показали, что диэтиловый эфир гексадекандикарбоновой кислоты, являющийся полупродуктом для синтеза ценного душистого вещества — дигидроцибетона, может быть получен электролизом калиевой соли кислого этилового эфира себаценовой кислоты в водной среде⁹⁷. В качестве катода применялась железная пластина. Анод изготовлялся из платины. В оптимальных условиях выход диэтилового эфира гексадекандикарбоновой кислоты достигал 30—35% при использовании тока на 24—25%.

Самохвалов, Сибирцева, Генкин и Преображенский попытались получить электрохимическим способом 14-метокси-3-метилтетрадекановую кислоту, представляющую большой интерес для синтеза душистых веществ⁹⁸. Авторы подвергали электролизу смесь 11-метоксиундекановой кислоты и монометилового эфира β-метилглутаровой кислоты, но хороших результатов не получили.

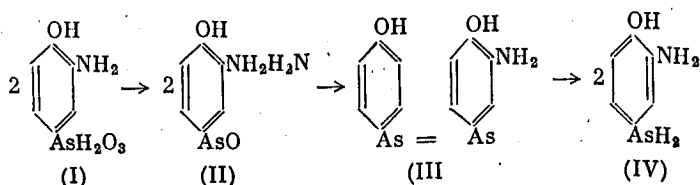
С результатами этих авторов не согласились Родионов и его сотрудники⁹⁹. Им удалось доказать, что при электролизе калиевой соли моноэтилового эфира себаценовой кислоты с хорошим выходом (48% от теории) образуется диэтиловый эфир 1,18-октадекандикислоты, являющейся полупродуктом для синтеза гептадеканолида. Последнее вещество относится к классу макроциклических лактонов, поэтому утверждение авторов предыдущей работы⁹⁸ о нецелесообразности применения электролиза в синтезе соединений этого класса необоснованно.

При разработке способа получения пиперилена — изомера изопрена, который может служить исходным материалом для получения синтетического каучука, Беркенгейм и Данкова прибегли к электролизу¹⁰⁰. Необхо-

димось в электролизе возникла при проведении одной из промежуточных стадий получения пиперилена — восстановления левулиновой кислоты, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, в γ -пентиленгликоль. Электрохимическому восстановлению поддается лишь группа COOH , в результате чего образуется γ -валеролактон, который восстанавливается в γ -пентиленгликоль уже металлическим натрием. Процесс электровосстановления левулиновой кислоты требует применения ртутного катода и разделения катодного и анодного пространств пористой диафрагмой. При катодной плотности тока $0,02\text{—}0,04\text{ А/см}^2$ из 20%-го раствора едкого натра, служащего католитом, удалось получить γ -валеролактон с выходами по веществу — 88% и по току — до 65%.

Оригинальный способ электровосстановления органических соединений предложил Иванов¹⁰¹. Он исходил из способности электролитического водорода сохранять восстановительные свойства при переходе его (в результате диффузии) на диффузионную (обратную) сторону электрода. Атомарный водород, выделяющийся на диффузионной стороне катода, обладает способностью гидрировать органические вещества. Иванов изучил восстановление олеиновой кислоты и индиго на диффузионной стороне палладиевого электрода. Восстановление идет, но выходы продуктов реакции невелики и постепенно уменьшаются, так как происходит отравление поверхности электрода.

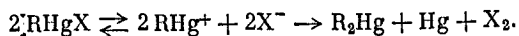
Электровосстановление amino(3)-окси(4)-фениларсиновой кислоты (I) производили Васильев и Вовченко¹⁰². Как было ими установлено, процесс электровосстановления этого вещества в солянокислом растворе на ртутном катоде проходит в три стадии. Вначале образуется amino(3)-окси(4)-фениларсеноксид (II), затем диамино(3,3)-диоксид(4,4)-арсенбензол (III) и, наконец, amino(3)-окси(4)-фениларсин (IV):



7. Прочие примеры электровосстановления органических веществ

Одна из первых работ в области органического электросинтеза, появившаяся после Октябрьской революции, принадлежит Кондыреву¹⁰³, который провел электролиз некоторых магнийорганических соединений. Было показано, что при электролизе раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ на платиновом катоде выделяется губчатый осадок, обладающий металлическим блеском. По мнению Кондырева, это металлический магний, который осаждается только в том случае, если в качестве анода применяются магний, медь или алюминий. При использовании в качестве анодного материала цинка магний осаждается только в начале электролиза, а затем выделяется цинк. В следующей серии опытов Кондырев изучил электролиз раствора $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ и получил те же результаты. При электролизе раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ на цинковом аноде наблюдалось образование черного осадка, являющегося, по мнению автора, соединением галлоида с металлом.

Мельниковым и Рокицкой были подвергнуты электровосстановлению на ртутном катоде некоторые смешанные металлоорганические соединения: метил-, этил-, пропил-, бутил- и амил-меркурсульфаты, этил- и пропиламеркурсуцинаты¹⁰⁴. Реакция на катоде может быть выражена следующим образом:



На катоде с большими выходами (в ряде случаев близкими к теоретиче-

ским) возникают диалкилы ртути. Таким образом, в этой работе авторы показали возможность симметризации смешанных металлоорганических соединений. К сожалению, этими двумя работами исчерпывается вся область исследований по электролизу металлоорганических соединений, осуществленных нашими учеными.

Серия работ по электролизу алкалоидов принадлежит Орехову с сотрудниками¹⁰⁵⁻¹⁰⁸. С целью установления строения афиллидина, выделенного из среднеазиатского растения *Anabasis aphylla*, Орехов и Норкина подвергли этот алкалоид, имеющий формулу $C_{15}H_{22}N_2O$, электровосстановлению на свинцовом катоде в сернокислом растворе¹⁰⁵. В результате электролиза было получено основание $C_{15}H_{26}N_2$, называемое дезоксигидроафиллидином. В результате проделанной работы удалось установить наличие структурной связи между афиллидином, афиллином и спартеином¹⁰⁷. Изучение алкалоидов, полученных из растения *Anabasis aphylla*, имеет практический интерес, так как эти алкалоиды находят применение в качестве инсектисидов. В условиях, аналогичных тем, при которых производилось электровосстановление афиллидина, Орехов, Рабинович и Коновалова подвергли электролизу алкалоиды софокарпин ($C_{15}H_{24}N_2O$) и софоридин ($C_{15}H_{26}N_2O$)¹⁰⁴. В обоих случаях образовывался дезоксигидроафиллидин ($C_{15}H_{26}N_2$). При электровосстановлении алкалоида платинидина ($C_8H_{15}N_2O$) в тех же условиях, только с той разницей, что свинцовый электрод подвергался специальной предварительной подготовке (покрывался свинцовой губкой), в католите был найден исключительно ангидроплатинидин¹⁰⁸. Позднее способ электровосстановления N-оксидных форм алкалоидов в морфин, кодеин, тебаин, наркотин и другие вещества, предложил Никонов¹⁰⁹.

Исходным продуктом для получения витамина С служит шестиатомный спирт-сорбит. Кирхгоф и Корзина провели электрохимический синтез сорбита, используя для этого в качестве исходного вещества глюкозу¹¹⁰. Восстановлением последней на ртутном катоде удалось получить сорбит с выходом 84%.

Беленькая и Белозерский также осуществили электровосстановление глюкозы¹¹¹. Основным продуктом реакции был сорбит, а при высоких значениях pH появлялся маннит. Электролизу подвергались концентрированные растворы глюкозы в сернокислом натрии. В качестве катодного материала лучше всего применять амальгамированный свинец или сплав $Al-Ni$. При 60° глюкозу удавалось восстановить с выходом 97,4%. Подробно были исследованы условия электролиза.

Кирхгоф совместно с группой сотрудников предложил способ получения ванилина¹¹² — ценного вещества, находящего большое применение в парфюмерной и пищевой промышленности. На медном катоде при плотности тока 2 А/дм² из католита, содержащего безводную железную соль бензолсульфокислоты, гваякол (монометиловый эфир пирокатехина, $ОНС_6H_4ОСН_3$), сульфат железа, спирт и свободную серную кислоту, удалось получить ванилин с выходом 56,8% от теории. Используя вместо гваякола гуэтол (монометиловый эфир пирокатехина, $ОНС_6H_4ОС_2H_5$), Кирхгоф получил в тех же условиях ванилаль¹¹³.

Базырин установил возможность получать другой ценный парфюмерный продукт — ванилаль — электролизом смеси нитробензолсульфокислого железа и гуэтола¹¹³. В катодном пространстве, отделенном от анодного диафрагмой, при плотности тока на медном катоде, достигающей 2 А/дм², получалось бензилиденное соединение, при разложении которого образуется ванилаль.

Большое значение имеет электросинтез для получения ряда веществ, используемых в витаминной промышленности. К числу таких веществ принадлежат и пентозы. Способ получения пентоз (арабинозы, рибозы) электровосстановлением лактонов соответствующих альдоновых кислот на ртутном катоде в электролизере с диафрагмой предложили Березовский и

Варков¹¹⁴. При синтезе *d*- и *l*-ликсофлавина, которым занимался Березовский и сотрудники, возникла необходимость восстановить *l*-ликсоно-γ-лактон в *l*-ликсозу¹¹⁵. Этот процесс, как показали авторы, хорошо идет на ртутном катоде в электролизере с диафрагмой. Католит содержал 10% лактона и 10% сернокислого натрия. Величина pH не должна выходить за пределы 3,5—4,5, а температуру следует поддерживать около 13—15°.

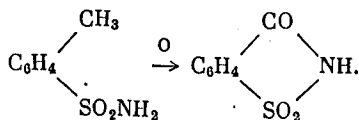
Влияние электролиза на реакцию полимеризации ацетилен изучила Мамян¹¹⁶. Учитывая, что закисные соли меди катализируют процесс полимеризации ацетилена, Мамян подвергла электролизу раствор медного купороса, через который пропусклся ацетилен. Оказалось, что реакция полимеризации идет интенсивнее при пропускании электрического тока, чем при проведении процесса в отсутствие тока при прочих тождественных условиях. По мнению автора, это свидетельствует об увеличении устойчивости одновалентных ионов меди, что и создает благоприятные условия для полимеризации ацетилена.

II. ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Данные по электроокислению органических веществ довольно разрознены: объекты исследований относятся к различным классам соединений, и имеющийся материал с трудом поддается обобщению.

1. Электроокисление *o*-толуолсульфамида

В 1921 г. Памфилов изучал процесс химического окисления *o*-толуолсульфамида в технически важный продукт — сахарин¹¹⁷:



Попутно были поставлены опыты по проверке условий электроокисления *o*-толуолсульфамида, указанных в немецком патенте 85491 за 1896 г. Памфилов обнаружил, что на анодах из платины, железа, никеля и перекиси свинца при условиях электролиза, сообщенных в немецком патенте, образования сахарина не происходит. Даже при плотностях тока, в 10—30 раз меньших плотности тока, указанной в немецком патенте, на аноде происходит преимущественно выделение кислорода и только около 15% всего *o*-толуолсульфамида подвергается глубокому окислению с образованием азотной и угольной кислот.

Способ электросинтеза сахарина окислением *o*-толуолсульфамида¹¹⁸ предложил Волюнкин. Процесс проводился в электролизе без диафрагмы на аноде из свинца, поверхность которого была в 20 раз больше поверхности катода. Сернокислый электролит содержал соли хрома.

Кудрявцев и Богданова изучили анодный процесс при электролизе *o*-толуолсульфамида в щелочной среде методом поляризационных кривых¹¹⁹. Оказалось, что наряду с платиной в качестве анодного материала при электроокислении *o*-толуолсульфамида может применяться уголь, так как поляризационная кривая, снятая на этом материале, аналогична поляризационной кривой, полученной для платинового анода в тех же условиях.

2. Электроокисление толуола

Этой интересной проблемой занимался ряд советских исследователей. Горбачеву удалось с хорошим выходом провести окисление толуола в бензальдегид¹³. Процесс был осуществлен в ползаводском масштабе.

Плотников, Кацнельсон и Фридман показали, что при электрохимическом окислении толуола в эфирно-водном растворе фосфорной кислоты происходит не только окисление метильной группы, но и разрушение бен-

зольного кольца, сопровождающееся образованием окиси углерода и углекислого газа¹²⁰. Изучая окислительный процесс на анодах из перекиси свинца, чистого свинца, алюминия, никеля, графита и платины, авторы отметили разрушение последней. Бензойный альдегид (с очень незначительным выходом) удалось получить только при наличии диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства, и при анодных плотностях тока не ниже $0,5 \text{ A/dm}^2$. При более низких плотностях тока и в отсутствие диафрагмы бензальдегид не образуется. Электроокислением толуола в бензальдегид занимался Марголис¹²¹. Процесс осуществлялся в сернокислой среде на свинцовом аноде. В качестве катализатора в электролит вводился сернокислый марганец. Автору удалось подобрать условия, при которых выход бензальдегида по току достиг 53%.

3. Электроокисление антрацена

Важным исходным соединением, находящим применение при синтезе многих прочных красителей, является антрахинон. Для синтеза красителей должен применяться антрахинон высокой степени чистоты. Разработкой способа получения антрахинона анодным окислением антрацена занимались Флоренский и Метелкин^{122, 123}. Наилучшие результаты были достигнуты при электроокислении антрацена в виде суспензии в серной кислоте. Для повышения выхода антрахинона вводились каталитические добавки, «переносчики кислорода» (нитрат церия, хромат и бихромат калия, сульфат марганца). Авторы показали, что глубина окисления зависит от анодной плотности тока. При малых плотностях тока продуктом окисления является антрагидрохинон¹²². Флоренский и Метелкин подробно изучили условия, при которых антрахинон образуется с максимальными выходами (до 80%)¹²³. В качестве материала анода применялся свинец. Введение в анолит добавок бихромата калия, нитрата церия или сульфата марганца дает худшие результаты, чем добавки хромата. По мнению авторов, эффективность действия катализаторов — «переносчиков кислорода» — зависит от их окислительно-восстановительных потенциалов. Флоренский и Метелкин утверждают, что электроокисление антрацена в растворенном состоянии дает плохие результаты.

К нескольким иным выводам пришли Дроздовы, также изучавшие процесс электроокисления антрацена¹²⁴. Эти авторы показали, что механизм окисления антрацена на аноде зависит от состояния, в котором антрацен находится в анолите. Окисление антрацена в растворе осуществляется кислородом, выделяющимся на аноде. При электролизе суспензии антрацена в серной кислоте необходимым условием для получения высокого выхода антрахинона является наличие в анолите добавок солей церия или бихромата калия. Дроздовы пришли к выводу, что антрацен в суспендированном состоянии окисляется до антрахинона гораздо энергичнее в присутствии сернокислого церия, чем бихромата. Удалось подобрать условия, при которых антрахинон образовывался с выходами, равными 80—85%.

Недавно к вопросу об окислении антрацена вернулась в своей диссертации Жищенко¹²⁵. Изучая влияние «переносчиков кислорода», Жищенко установила, что эффективность их действия не зависит от окислительно-восстановительных потенциалов, как утверждали Флоренский и Метелкин, и возрастает в следующем порядке: сульфат марганца, хромат калия, сульфат церия. Жищенко считает, что эффективность катализатора зависит от скорости его диффузии к электроду и к окисляемому органическому веществу. Она показала, что на свинцовом аноде выход продукта окисления — антрахинона — в 4—4,5 раза больше, чем на платиновом. Это объясняется, по мнению Жищенко, присутствием в первом случае в электролите ионов свинца, которые также являются «переносчиками кислорода».

4. Электроокисление спиртов

Изучение процесса электроокисления нормального бутилового спирта произвел Радченко^{126, 127}. В его опытах особое внимание уделялось предварительной обработке свинцового анода (обезжиривание и травление). Для предотвращения катодного восстановления продуктов, образующихся у анода, применялась диафрагма. В качестве электролита была использована серная кислота, содержащая каталитическую добавку сульфата церия. Основными продуктами синтеза являлись нормальная масляная кислота и бутилбутират¹²⁶. Интересны данные о влиянии чистоты анодного свинца на выход нормальной масляной кислоты: на аноде из технического свинца выход составлял 76,8%, на аноде из химически чистого свинца — 87,3%. Продолжая свои исследования, Радченко показал, что в продуктах окисления бутилового спирта, помимо нормальной масляной кислоты и бутилбутирата, содержится масляный альдегид, бутилсерная кислота, перекисные соединения, принимаемые за надмасляную кислоту, и углекислый газ¹²⁷. Автор подробно изучил основные факторы, влияющие на ход процесса электроокисления, и дал схему образования продуктов реакции.

Яхилевич изучил электроокисление фенилэтилового спирта с целью получения фенилацетальдегида¹⁷, однако выход последнего не превышал 17%.

Ценным сырьем для производства искусственного шелка, фотопленки, медицинских препаратов, фруктовых эссенций, а также для дубления кож служат пропионовая, масляная, изовалериановая и изомасляная кислоты. Химический способ получения указанных кислот, заключающийся в окислении соответствующих спиртов хромовой кислотой в сернокислой среде, обладает рядом неудобств, и к тому же требует затраты значительных количеств серной и хромовой кислот. Ершов и Пятницкая предложили окислять спирты на аноде¹²⁸. Для электроокисления использовался свинцовый анод, покрытый перекисью свинца. Анодное и катодное пространства разделялись пористой диафрагмой. Электролитом служила 5—7%-ная серная кислота. Плотность тока на аноде колебалась в пределах от 0,04 до 0,06 А/см². При температуре анолита 15—20° удалось получить пропионовую кислоту с выходом 46% от теории. Выходы масляной, изовалериановой и изомасляной кислот составляли 60—63% от теории. Во всех случаях в электролит вводился катализатор — сернокислые марганец или кобальт. Электроокисление глюкозы изучил Скоркин¹²⁹. Электролиз производился в присутствии бромистых солей кальция или натрия и измельченного мела. Введение в электролит графитового порошка способствует образованию основного продукта реакции — глюконата кальция.

5. Электроокисление альдегидов и кислот

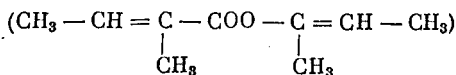
В 1935 г. была опубликована работа Пржеборовского и Левченко, посвященная электролизу калиевой соли коричной кислоты¹³⁰. Авторы этой работы предприняли попытку получить таким способом *сим.* дифенил-бутадиен ($C_6H_5CH=CH-CH=CHC_6H_5$). Однако среди продуктов реакции это соединение обнаружить не удалось. Было установлено, что на платиновом аноде, в зависимости от плотности тока, которая изменялась в интервале 40—200 А/дм², могут образовываться бензальдегид, бензойная кислота, а часть коричной кислоты остается неизменной. При плотности тока 50 А/дм² авторам удалось выделить из раствора кристаллический продукт, который, по их мнению, состоял из смеси гидрокоричной и аллокоричной кислот. При плотности тока 200 А/дм² на аноде наблюдалось интенсивное окисление коричной кислоты до CO₂.

Для получения малеиновой кислоты, необходимой, в свою очередь, для синтеза яблочной кислоты, Дерibas, Шварцберг и Ильинский прибегли к

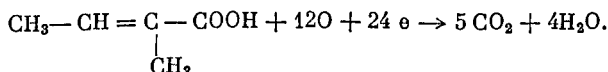
электроокислению фурфурола¹³¹. Анод и катод изготовлялись из свинца. Раствор фурфурола в серной кислоте вводился в анодное пространство электролизера, отделенное диафрагмой от катодного пространства. В качестве катализаторов в анолит добавлялись соли марганца, хрома, церия и ванадия. При анодной плотности тока 7 A/дм^2 из 5,2 кг фурфурола удавалось получить 4—5 кг малеиновой кислоты.

Радченко впервые провел электроокисление нормальной масляной кислоты и среди продуктов электролиза обнаружил янтарную, пропионовую и уксусную кислоты, а также пропилбутират¹³². Анодные газы содержали углекислый газ, окись углерода и кислород.

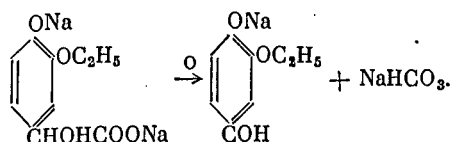
Петров и Вяхирев показали, что при анодном окислении калиевой соли тиглиновой кислоты образуется сложный эфир этой кислоты:



и газообразные продукты, содержащие диметилацетилен и кислород, а также происходит реакция деструктивного разложения тиглиновой кислоты с образованием углекислого газа и воды¹³³:



При синтезе ваниляля так называемым «глиоксиловым методом» возникает задача окисления продукта конденсации гуэтола и глиоксиловой кислоты — 4-окси-3-этоксифенилгликолевой кислоты — в ваниляль. Яхилевич предложил проводить этот процесс электрохимически¹³⁴. Анодному окислению подвергалась натриевая соль 4-окси-3-этоксифенилгликолевой кислоты:



Автором был сконструирован и испытан полужаводской электролизер с загрузкой 90 л анолита.

Целью работы Дедусенко было изучение механизма электросинтеза Кольбе¹³⁵. Автору удалось опровергнуть укоренившееся мнение, что электролиз уксусной кислоты не идет по схеме, предложенной Кольбе. Выяснилось, что в водных растворах уксусной кислоты на платиновом аноде выход этана достигает 65%, причем в этом случае синтез Кольбе идет лучше, чем при использовании в качестве исходного вещества уксуснокислого натрия. Заменив водный раствор раствором уксусной кислоты в пиридине, Дедусенко получил 100%-ный выход этана. По мнению автора, первичной реакцией на аноде является образование перекисей, которые затем превращаются в этан и другие продукты.

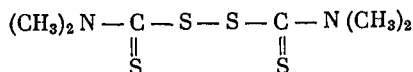
6. Прочие примеры электроокисления органических веществ и некоторых других анодных реакций

Электролиз может быть использован для приготовления солей органических кислот, например уксусной.

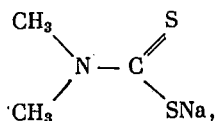
Так в 1929 г. Павлов и Брунс предложили способ электрохимического получения уксуснокислой меди¹³⁶. При электролизе раствора уксуснокис-

лого натрия на медном аноде отлагался осадок ацетата меди — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для предохранения образующегося ацетата меди от разложения щелочью, проникающей от катода, анодное пространство отделялось от катодного мембраной из пергаментной бумаги. Авторам удалось подобрать условия, при которых образование ацетата меди происходило с выходом, равным 96%. Электросинтез муравьиной кислоты из углекислого газа с выходами, достигающими 96%, провели Рабинович и Машовец¹³⁷. Був и Коновалова получили авторское свидетельство на способ изготовления жидкости Бурова (8%-ный раствор уксусноалюминиевой соли)¹³⁸. При этом ацетат алюминия образовывался в процессе анодного растворения металлического алюминия при плотности тока $2,5 \text{ A/дм}^2$ в 8%-ной уксусной кислоте.

Электрохимический способ получения тетраметилтиурамдисульфида:

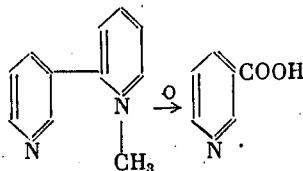


разработал Золотарев¹³⁹. Исходным продуктом служил диметилдитиокарбамат:



подвергавшийся электроокислению в щелочной среде на железном аноде, покрытом никелем.

Способ электрохимического окисления этилена был предложен Калинин и Стендером¹⁴⁰. Авторы предприняли попытку провести электроокисление этилена в растворе сульфата натрия, содержащем серную кислоту, с целью получения окиси этилена. При этом образуется этиленгликоль в случае, если в качестве катода применять платину, а в анолит вводить сульфат церия. Авторы отмечают целесообразность работы с высокими плотностями тока, достигающими $7000-8500 \text{ A/м}^2$. Электроокисление этилена в щелочном растворе, содержащем KMnO_4 , приводит к образованию смеси этиленгликоля, муравьиной и щавелевой кислот. Применение в качестве растворителей ацетона и пиридина не привело к образованию окиси этилена; в анолите были обнаружены наряду с гликолем, муравьиной и уксусной кислотами и другие продукты. Таким образом, получить окись этилена анодным окислением этилена не удалось. Проблеме синтеза никотиновой кислоты (витамина РР) посвящена работа Садыкова, который установил, что в серноокислом растворе N-метиланабазин можно окислить на платиновом аноде до никотиновой кислоты¹⁴¹:



Выход последней при плотности тока $0,24 \text{ A/см}^2$ составляет 15%. Анабазин в этих условиях остается неизменным. Однако выводы Садыкова относительно невозможности окислять анабазин в никотиновую кислоту оказались преждевременными. Симон показал, что анабазин может с успехом окисляться в никотиновую кислоту на вращающемся платиновом аноде в электролизере с диафрагмой¹⁴². Выход никотиновой кислоты при этом составлял 69%.

Электролитическое окисление гуминовых веществ в щелочных и содовых растворах провели Лапп и Кузнецов¹⁴³. Они установили, что процесс

наиболее интенсивно протекает в содовых растворах при высоких содержаниях гуминовых веществ низкой анодной плотности тока ($0,5 \text{ A/дм}^2$) и при повышенной температуре (при 80° выход по току достигал $61,4\%$). Лучшее окисление идет на гладких никелевых и никелированных анодах.

Сычев и Петрова осуществили электрохимическую делигнификацию ряда растительных материалов, являющихся отходами сельскохозяйственного производства¹⁴⁴. Процесс основан на удалении лигнина при помощи продуктов электролиза поваренной соли: едкого натра, хлора и гипохлорита. В качестве электродов авторы использовали графит. В результате процесса, например, из соломы удалось удалить около 40% лигнина и получить полезные продукты — ксилонные сиропы и сахар, отличающиеся высокой доброкачественностью.

III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

При протекании этого процесса не происходит окисления или восстановления органического вещества, а лишь замещение одних атомов в молекуле другими.

1. Электрогалогидирование

Большой интерес представляют работы Щербакова, проведенные в Уральском политехническом институте¹⁴⁵. Автор разработал электрохимический способ получения хлороформа¹⁴⁶ и предложил для этой цели оригинальную конструкцию электролизера, в котором процесс осуществляется при анодной плотности тока, равной $600\text{--}1000 \text{ A/м}^2$.

Один из авторов настоящей статьи совместно с Поликарповым разработал метод электрогалогидирования органических веществ, не растворимых в воде¹⁴⁷. По идее метода галогид, выделяющийся на платиновом или графитовом аноде, взаимодействует с органическим веществом, слой которого находится над электролитом. Образующееся галогидное соединение падает на дно электролизера, откуда удаляется через специальный кран. Авторы подвергли электробромированию толуол, электрохлорированию — сероуглерод, бензол и толуол. Продуктами бромирования толуола являлись бромтолуол и бромбензил. При электрохлорировании сероуглерода получается четыреххлористый углерод. Электрохлорированием бензола и толуола можно получить хлорбензол и дихлорбензол, а также хлортолуолы и продукты замещения в боковой цепи толуола. На графитовом аноде выход продуктов электрогалогидирования несколько ниже, чем на платиновом. Ввиду непрерывности протекания процесса, предложенный способ электрогалогидирования может получить применение в производстве.

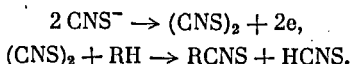
Калинин и Стендер провели работу по хлорированию этилена на графитовом аноде¹⁴⁸. Авторы получили выход этиленхлоргидрина, достигающий 85% , как из растворов соляной кислоты, так и из растворов поваренной соли.

2. Исследования, посвященные другим процессам замещения

Мединский предпринял интересную попытку электронитрования некоторых органических веществ¹⁴⁹. В качестве анолита применялся водный раствор нитрата калия, содержащий нитруемые органические соединения. Нитрованию подвергались динитрофенол, бензолсульфоновая кислота, а также *o*- и *p*-фенолсульфоновые кислоты. Все эти соединения вводили в электролизер в растворенном состоянии, для чего брали их натриевые или калиевые соли. В качестве анода применяли платину или железо. Мединский установил, что вышеперечисленные соединения в растворе не поддаются электронитрованию, а лишь подвергаются окислению. По мнению автора, введение органических деполаризаторов в виде суспензии огра-

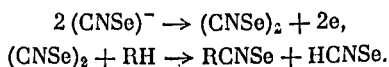
ничивает протекание окислительных процессов и способствует анодному нитрованию этих веществ.

Мельников, Скляренко и Черкасова доказали возможность электрохимического роданирования ряда органических соединений (фенола, *о*-крезола, *р*-крезола, *т*-крезола и т. д.)¹⁴⁹. Реакция роданирования протекает на угольном аноде:



В результате электролиза раствора, содержащего, кроме роданируемых веществ, спирт и роданистый аммоний, при анодной плотности тока 0,02—0,027 А/см² были получены соответственно: 4-роданфенол, 1-метил-2-окси-5-роданбензол, 1-метил-3-окси-5-роданбензол и т. д. Выходы колебались от 50 до 82%. Следующим этапом в работе вышеуказанных авторов было изучение процесса роданирования вторичных и третичных аминов¹⁵⁰, а также ряда замещенных ароматических аминов¹⁵¹. Некоторые роданиды, полученные в двух последних работах, ранее не были описаны. Авторы пришли к выводу, что электрохимическим способом можно получать все роданиды, образующиеся при действии свободного родана на органические соединения.

Мельников и Черкасова изучили также процесс электросинтеза некоторых селеноцианатов и показали, что реакция протекает аналогично реакции роданирования¹⁵²:



* * *

Наряду с большими достижениями в области препаративного электросинтеза органических веществ советские ученые много сделали для выяснения механизма электродных процессов, протекающих при электролизе органических соединений. Многие вопросы механизма анодных и катодных реакций при электроокислении и электровосстановлении органических веществ до сего времени остаются дискуссионными. Однако исследования, проведенные советскими учеными, принадлежащими к различным направлениям в электрохимии, представляют большой теоретический и экспериментальный интерес и свидетельствуют о стремлении к оригинальному и глубокому решению основных вопросов теории электровосстановления и электроокисления органических соединений.

Интересные работы по установлению механизма электрогидрирования органических веществ принадлежат Кобозеву и сотрудникам¹⁵³⁻¹⁵⁸. Кобозев исходил из того, что гидрирующими агентами являются, в зависимости от природы металла, атомы водорода или возбужденные формы молекул водорода, адсорбируемые с поверхности катода. Природа гидрирующего агента зависит от величины энергии связи водорода с металлом (Me—H). На катодах, где величина энергии связи Me—H незначительна (Hg, Zn, Pb и т. д.), электрогидрирование протекает за счет атомов водорода. В случае, если металл характеризуется значительной величиной энергии связи Me—H (Pt, Ni и т. д.), электрогидрирование на нем протекает за счет возбужденных форм молекулярного водорода.

Изучая электрогидрирование ряда органических веществ, Кобозев сделал несколько важных выводов о механизме электрокаталитического восстановления. Так, подвергая электрогидрированию пиридин в щелочном растворе на никелевом катоде, Кобозев и Монбланова установили, что введение сулемы и мышьяка в электролит сильно активизирует катодный процесс¹⁵⁸. В ряде случаев электрогидрирование пиридина совсем не происходило, но введение даже небольших количеств сулемы ($0,9 \cdot 10^{-6}$ —

$1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) поднимает выход по току до 80%. Мышьяк (As_2O_3) действует несколько слабее сулемы. Совсем не влияет на процесс электровосстановления сероводород. Таким образом, Кобозев пришел к выводу, что сулема и мышьяк, являющиеся типичными ядами, при «естественном» катализе, активируют процесс при электрокаталитическом восстановлении. Как удалось установить позднее на примере коричной кислоты ($C_6H_5CH=CHCOOH$) добавки сулемы и мышьяка активируют электровосстановление лишь на катодах с малым перенапряжением водорода (Pt, Ni, Fe), но тормозят процесс на катодах с высоким перенапряжением водорода (Sn, Pb, Hg), где энергия связи $Me-H$ мала¹⁵⁴. Кобозев приходит к выводу, что энергия связи металла с атомарным водородом (ψ_H) является характеристикой как каталитических, так и электрокаталитических свойств металла. При больших значениях ψ_H величина перенапряжения водорода на металле невелика (Pt, Ni, Fe), что соответствует значительной нормальной каталитической активности этих металлов. Увеличение энергии связи $Me-H$ ведет к понижению перенапряжения водорода и к увеличению электрокаталитической активности металла по отношению к гидрируемому веществу. Адсорбция ядов (Hg, As) на поверхности катода влечет за собой изменение энергии связи $Me-H$. Действительно, если представить себе, что поверхность катода неровна, то в углублениях величина свободной энергии выше, и там, естественно, будут в первую очередь адсорбироваться каталитические яды, занимая таким образом точки, в которых величина связи $Me-H$ максимальна. Для атомарного водорода остаются выступы поверхности, где он и адсорбируется. Но на выступах энергия связи $Me-H$ меньше, чем в углублениях, а следовательно, и перенапряжение водорода на металле выше, что ведет к увеличению электрокаталитической активности катода.

Иных взглядов на механизм электрогидрирования придерживается Фрумкин и его школа. По мнению представителей этого направления в электрохимии, электровосстановление может происходить за счет присоединения к молекулам органических веществ электронов и ионов водорода¹⁵⁷. Последние представления находятся в соответствии с теорией замедленного разряда, развиваемой Фрумкиным и его сотрудниками. Изучая механизм электровосстановления щавелевой кислоты на ртутном катоде, Фрумкин и Флорианович сделали вывод, что на электродах, слабо адсорбирующих водород (Hg, Pb), процесс электровосстановления является первичным электродным актом, заключающимся в присоединении электрона к недиссоциированной молекуле щавелевой кислоты¹⁵⁸. Однако в той же работе авторы отмечают, что процесс электровосстановления на катодах, адсорбирующих водород в значительных количествах (Pt, Ni), может идти с участием атомов адсорбированного водорода.

Изучением механизма электровосстановления органических веществ занимался также Антропов¹⁵²⁻¹⁶³. По мнению Антропова, необходимо различать два крайних случая электрогидрирования^{159, 160}: 1) гидрирование на катодах, хорошо адсорбирующих водород (Pt, Ni и т. д.), на которых перенапряжение водорода невелико, и 2) гидрирование на катодах, плохо адсорбирующих водород (Hg, Pb, Zn), на которых перенапряжение водорода велико. Механизм электрогидрирования зависит от природы катода. На катодах, относящихся к первой группе, восстановление происходит по схеме, разработанной Кобозевым. Для катонов, относящихся ко второй группе, следует принять механизм гидрирования за счет ионов водорода, активированных в двойном слое, и электронов. Помимо природы катода необходимо принимать во внимание и природу восстанавливаемого органического вещества¹⁶¹. На катодах с низким перенапряжением водорода восстанавливаются ненасыщенные соединения (имеющие двойные и тройные связи). На катодах с высокой величиной перенапряжения водорода наиболее успешно протекает восстановление полярных групп органических соединений (карбонильных и карбоксильных групп, а также нитрогрупп).

Достоинством теории Антропова является учет потенциала нулевой точки электрода¹⁶²⁻¹⁶⁸. Удаление потенциала восстановления органического деполяризатора от потенциала нулевой точки электрода приводит к падению эффективности восстановления, так как молекулы восстанавливаемого вещества адсорбируются преимущественно около нулевой точки катода. Поэтому недостаточно судить о восстановительных свойствах электрода только по величине перенапряжения водорода на нем. Во всех случаях следует принимать во внимание отклонение потенциала восстановления органического вещества от потенциала нулевой точки электрода. Последнее обстоятельство подтверждается, в частности, в работах Оганесяна¹⁶⁶, Листопадова¹⁶⁷ и Смирнова¹⁶⁸, по электровосстановлению ацетона и щавелевой кислоты, выполненных под руководством Антропова. Основные положения своей теории Антропов совместно с Ваграмян проверил на примере электровосстановления в ряду нитробензол — анилин¹⁶²⁻¹⁶⁴. Полученные данные подтвердили сделанные ранее выводы. Некоторые выводы о механизме электрогидрирования органических веществ сделал Верт¹⁶⁹. Автор изучал электрогидрирование малеиновой и цитраконовой кислот (гидрирование двойной связи) и *p*-нитрофенола (восстановление нитрогруппы). Верту удалось показать, что при использовании в качестве катода сплава палладия с серебром константа скорости реакции и энергия активации процесса почти не зависят от содержания серебра в сплаве в пределах от 0 до 72%. При употреблении сплавов, более богатых серебром, энергия активации гидрирования двойной связи в малеиновой и цитраконовой кислотах возрастает, а энергия активации восстановления нитрогруппы уменьшается. Это явление соответствует уменьшению количества адсорбированного водорода на сплавах, более богатых серебром. При использовании в качестве катода сплава, содержащего менее 72% серебра, наибольшее деполяризующее действие оказывают ненасыщенные кислоты. Если работать с катодом, содержащим больше 72% серебра, то более сильным деполяризатором является вещество, имеющее нитрогруппу. Автор делает вывод, что гидрирующим агентом для ненасыщенных соединений является атомарный водород, адсорбированный на поверхности электрода, а сам процесс электрогидрирования ничем не отличается от обычной гетерогенной каталитической реакции между водородом и органическим веществом. На сплавах, содержащих от 72 до 100% серебра, гидрирование органического вещества совершается за счет ионов водорода, находящихся в двойном слое, и электронов.

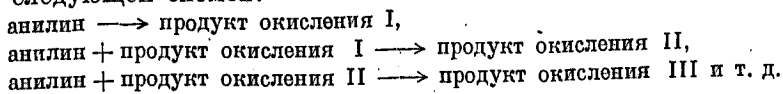
Ряд интересных данных, объясняющих селективность электрогидрирования смесей органических веществ, был получен Бобровой¹⁷⁰, допускавшей, что скорость гидрирования органических веществ не может служить единственным критерием для оценки хода и направления процесса. Имеются примеры, когда в смеси двух веществ в первую очередь гидрируются вещества, имеющие меньшую скорость гидрирования. Боброва изучила гидрирование смесей бензохинона с толухиноном, толухинона с duroхиноном и бензохинона с duroхиноном на платиновом катоде. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что распределение катодного водорода между компонентами вышеперечисленных бинарных смесей определяется величиной свободной энергии гидрирования или, другими словами, значением окислительно-восстановительных потенциалов компонентов смеси.

Попытку установить существование связи между полярностью органических веществ и эффективностью их электровосстановления предпринял Войткевич¹⁷¹. Сопоставляя дипольные моменты ряда органических веществ, принадлежащих к различным классам, с потенциалами восстановления этих веществ, Войткевич обнаружил существование связи между этими величинами. Электровосстановлению подвергаются лишь те органические вещества, которые обладают достаточной полярностью. Как правило, дипольные моменты этих веществ должны превышать дипольный момент

воды. При наличии в молекуле органического вещества нескольких полярных групп эффективность электровосстановления определяется не суммарным дипольным моментом молекулы, а дипольным моментом восстанавливаемой группы.

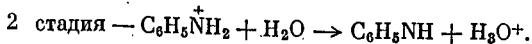
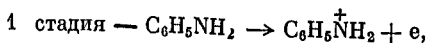
При изучении влияния материала катода на ход процесса электрогидрирования диметилацетиленилкарбинола Лебедева сделала заключение, что на большинстве катодов (в частности, на платине и никеле) механизм электрогидрирования ничем не отличается от механизма обычного каталитического гидрирования непредельных соединений²². Более детальное изучение механизма каталитического и электрохимического гидрирования непредельных соединений произвел Шлыгин¹⁷². В качестве объекта был избран тот же диметилацетиленилкарбинол, хорошо растворимый как в кислых, так и щелочных растворах. Изучая механизм гидрирования диметилацетиленилкарбинола на платинированной платине в присутствии электролита H_2SO_4 , Шлыгин применил новую методику, основанную на измерении потенциала платинового электрода в зависимости от времени контакта его с диметилацетиленилкарбинолом. На основании анализа полученной кривой, отражающей вышеуказанную зависимость, автор сделал заключение, что в процессах гидрирования участвует лишь тот водород, который наименее прочно связан с поверхностью катализатора, т. е. водород, адсорбирующийся в центрах, характеризующихся небольшими значениями адсорбционных потенциалов. Подобное же заключение Шлыгин сделал по отношению к процессу электрогидрирования. Иными словами, электрокаталитическая активность адсорбционных центров сильно возрастает с понижением адсорбционного потенциала. Автор приходит к правильному выводу, что для установления механизма электрогидрирования органических соединений необходимо изучать одновременно поведение обоих компонентов — водорода и гидрируемого вещества. По мнению Шлыгина, электрогидрирование не может производиться протонами, однако автор не делает никаких заключений о форме водорода, активной для гидрирования. Очень интересны сведения, сообщенные Шлыгиным, о влиянии состава и структуры электрода на скорость электрогидрирования диметилацетиленилкарбинола; скорость электрогидрирования на смешанном платинопалладиевом электроде в 5 раз больше, чем на чистой платине.

Вопрос о том, по какому механизму протекает та или иная реакция электровосстановления органического вещества, следует решать применительно к каждому конкретному случаю, учитывая при этом природу материала катода и восстанавливаемого вещества. Наибольшего предпочтения для объяснения механизма электродных реакций при электросинтезе органических веществ заслуживают теоретические воззрения Антропова, изложенные выше. Из сравнительно немногочисленных исследований, посвященных механизму анодных процессов при электролизе органических веществ, следует прежде всего отметить работы школы Горбачева¹⁷³⁻¹⁷⁸. Исследуя процесс электроокисления анилина, Горбачев и Хомутов обнаружили резкое возрастание интенсивности окислительного процесса в начальный период электролиза, проявляющееся в уменьшении потенциала анода при постоянной плотности тока или в возрастании плотности поляризующего тока при постоянном потенциале анода. Авторы приходят к выводу, что реакция окисления анилина на аноде является автокаталитической. Причиной ускорения реакции являются не только первичные продукты электролиза, но и последующие, т. е. анодная реакция может быть выражена следующей схемой:



Поляризационные кривые, снятые Хомутовым в сернокислых растворах анилина, показали наличие двух зон потенциалов, в которых происходит

интенсивное окисление анилина¹⁷⁷. В промежуточной области не происходит окисления анилина, а выделяется кислород. Наличие двух зон потенциалов, в которых имеет место окисление анилина, возможно, свидетельствует о существовании двух механизмов окисления. При исследовании зависимости интенсивности анодного окисления анилина от концентрации серной кислоты бросается в глаза аналогия, существующая между интенсивностью окисления и изменением аномальной составляющей электропроводности гидроксониевых ионов в зависимости от концентрации серной кислоты. Обе кривые, выражающие эти зависимости, дают совпадающие максимумы. Учитывая тот факт, что аномальная электропроводность гидроксониевых ионов определяется переносом протонов от одной молекулы к другой, Хомутов считает наиболее медленной реакцией при электрохимическом окислении анилина в кислой среде перенос протонов. Автор делает предположение, что анодный процесс окисления анилина протекает в две стадии:



Вторая стадия является наиболее медленной.

Изучая интенсивность поглощения ультрафиолетовых лучей водными растворами анилина, Хомутов пришел к выводу, что концентрация ионов водорода одинаково влияет на этот процесс и на интенсивность электроокисления анилина^{175, 176}. Последний факт, по мнению автора, служит подтверждением правильности сделанных им выводов о механизме электроокисления анилина.

Хомутов изучил также влияние катализаторов (соединения марганца, хрома, ванадия и церия) на процесс электроокисления анилина в серно-кислом растворе¹⁷⁸. В качестве материала анода применялись платина и свинец. Поляризационная кривая состояла из двух ветвей, разделенных горизонтальной площадкой. При проведении процесса в условиях, отвечающих нижней части поляризационной кривой, происходило только окисление анилина, а образования хинона не наблюдалось. В условиях, отвечающих верхней части кривой, процесс окисления анилина сопровождался выделением кислорода, причем в анодном пространстве происходило образование темного продукта и небольших количеств хинона. Хомутов показал, что присутствие соединений Mn, Cr, V, Se заметного влияния на скорость электроокисления анилина не оказывает. При применении в качестве анода платины введение указанных катализаторов способствует повышению выхода хинона. На свинцовом же аноде хинон образуется только в присутствии соединений ванадия.

Изучение кинетики электрохимического окисления нафталина предпринял Вабель¹⁷⁹, который снимал поляризационные кривые в растворах уксусной кислоты, содержащих нафталин. Изучалась зависимость плотности тока от температуры при постоянном потенциале платинового анода. На основании полученных экспериментальных данных Вабель сделал заключение, что процесс электрохимического окисления нафталина до α -нафтохинона является первичным электродным актом. Реакция дальнейшего окисления α -нафтохинона носит вторичный характер. При высоких температурах (70°) наблюдается ускорение реакции окисления нафталина (в начале электролиза) под действием α -нафтохинона, т. е. реакция является самоускоряющейся. Высокая температура способствует образованию довольно значительных количеств фталевой кислоты. При низких температурах (30°) возрастает выход α -нафтохинона, а содержание фталевой кислоты в продуктах электролиза довольно резко падает. Вабель сообщает, что условия, найденные им, позволяют получать α -нафтохинон и фталевую кислоту с выходами, превышающими во много раз результаты всех ранее проведенных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Петров, Известия о гальванивольтовых опытах, 1803.
2. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Л., 1937.
3. S. Glasstone, A. Hickling, Electrolytic Oxydation and Reduction, London, 1935.
4. Ш. Свен. Электрохимические методы получения органических соединений, ИЛ, М., 1951.
5. Fr. Richter, Organische Elektrochemie, Dresden, 1942.
6. Н. Е. Хомутов, ЖОХ, 24, 1030 (1950).
7. Н. Н. Мельников, Усп. хим., 6, 4, (1937).
8. С. А. Войткевич, Маслободно-жировая промышленность, № 1, 28 (1951).
9. С. Т. Иоффе, Хим. пром., № 10, 303 (1952).
10. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, Хим. пром., № 6, 19 (1954).
11. О. Л. Капцан, М. Б. Нейман, Ж. анал. химии, 5, 178 (1950).
12. М. Б. Нейман, С. Г. Майроновский, Зав. лаб., 17, 544 (1951).
13. Г. А. Кирхгоф, Пром. орг. хим., № 1, 21 (1936).
14. Г. А. Кирхгоф, З. Н. Сыркина, Авт. свид. № 27051 (1929); С. А., 27, 2162 (1933).
15. Г. А. Кирхгоф, Хим.-фарм. пром., № 6, 326 (1933).
16. Г. А. Кирхгоф, О. П. Альбицкая, Хим.-фарм. пром., № 3, 15 (1934).
17. Л. С. Солодарь, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 5, 13 (1941).
18. М. Я. Фиошин, Диссертация, МХТИ, М., 1953.
19. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ДАН, 90, 189 (1953).
20. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ДАН, 90, 581 (1953).
21. А. И. Лебедева, С. г., 42, 70 (1944).
22. А. И. Лебедева, ЖОХ, 18, 1161 (1948).
23. А. И. Лебедева, ЖОХ, 19, 69 (1949).
24. И. И. Арямова, Диссертация, МХТИ, М., 1950.
25. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ДАН, 84, 319 (1952).
26. Д. М. Грубина, В. В. Стендер, ЖПХ, 13, 1028 (1940).
27. А. А. Петрова, Диссертация, МХТИ, М., 1949.
28. Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, ЖОХ, 24, 745 (1950).
29. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ЖОХ, 24, 766 (1954).
30. А. И. Еремин, К. А. Шилова, З. В. Гольцева, Н. А. Остроженко, Авт. свид. № 87643.
31. В. М. Березовский, В. С. Варков, Авт. свид. № 90495.
32. В. М. Березовский, В. С. Варков, ЖОХ, 23, 100 (1953).
33. Л. Е. Тер-Минасян, ЖОХ, 27, 719 (1953).
34. В. С. Гулевич, А. Анцыгин, Труды Научно-исследовательского химического института, 1925, 1, 109.
35. С. Капланский, Вег., 60, 1842 (1927).
36. Г. А. Кирхгоф, А. Д. Степанов, Хим. фарм. пром., № 3, 15 (1934).
37. К. С. Топчиев, Авт. свид. № 42078 (1935); С. А., 30, 8248 (1936).
38. Н. И. Гаврилов, А. В. Коперина, ЖОХ, 9, 1394 (1939).
39. А. В. Коперина, М. М. Ключарева, ЖОХ, 11, 51 (1941).
40. А. В. Коперина, Н. И. Гаврилов, Бюлл. ВХО им. Менделеева, 1941, № 4, 15.
41. А. В. Коперина, Н. И. Гаврилов, ЖОХ, 17, 1651 (1947).
42. П. Г. Иоанисиани, Диссертация, МГУ, М., 1953.
43. Н. А. Изгарышев, С. С. Кругликов, ДАН, 94, 913 (1954).
44. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. А. Васильев, ЖОХ, 5, 1421 (1935).
45. А. Е. Фаворский, Авт. свид. № 43420.
46. А. И. Лебедева, Диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1936.
47. А. Е. Фаворский, А. И. Лебедева, ЖОХ, 8, 879 (1938).
48. А. Е. Фаворский, А. П. Головчанская, Бюлл. ВХО, им. Д. И. Менделеева, № 6, 2 (1939).
49. А. П. Головчанская, ЖОХ, 10, 435 (1940).
50. А. И. Лебедева, Р. А. Бакиши, Авт. свид. № 59861: Свод изобретений СССР, 1941, 4, Госпланиздат.
51. А. И. Лебедева, Авт. свид. № 62611; Бюл. изобр., 1943, № 2—3, 16.
52. А. И. Лебедева, ДАН, 42, 71 (1944).
53. А. И. Лебедева, Авт. свид. № 66324; Бюл. изобр., 1946, № 5, 13.
54. И. А. Фаворская, ЖОХ, 18, 52 (1948).
55. А. И. Лебедева, Г. А. Мишнина, ЖОХ, 21, 1124 (1951).
56. А. И. Лебедева, ЖОХ, 21, 1825 (1951).
57. И. Н. Азербайев, ЖОХ, 15, 412 (1945).
58. А. Л. Клебанский, Л. Д. Поцов, Н. Я. Цукерман, ЖОХ, 16, 2083 (1946).

59. А. Л. Клебанский, М. Еленевский, В. Чугунов, ЖОХ, 17, 1436 (1947).
60. И. А. Шихиев, ЖОХ, 20, 839 (1950).
61. М. А. Еленевский, И. Ф. Антипин, Авт. свид. № 62984, Свод изобретений СССР, 1944, т. 1, Госпланиздат.
62. Н. С. Дроздов, ЖОХ, 3, 351 (1933).
63. В. В. Левченко, Диссертация, Моск. стомат. ин-т, Москва, 1941.
64. В. В. Левченко, ЖОХ, 11, 686 (1941).
65. А. А. Грабецкий, В. В. Левченко, ЖОХ, 17, 1564 (1947).
66. В. В. Левченко, ЖОХ, 17, 1656 (1947).
67. В. В. Левченко, ЖОХ, 18, 1245 (1948).
68. В. В. Левченко, ЖОХ, 18, 1237 (1948).
69. В. В. Левченко, К. В. Мелешко, ЖОХ, 20, 831 (1950).
70. В. В. Левченко, А. А. Зап, ЖОХ, 22, 1253 (1952).
71. В. В. Левченко, А. А. Зец, ЖОХ, 22, 2071 (1952).
72. С. А. Войткевич, Диссертация, Москва, Институт синт. натур. душ. вещ., 1949.
73. Г. А. Кирхгоф, А. Д. Степанов, Хим., фарм. пром., № 1, 21 (1932).
74. М. Я. Каган, В. Г. Крюков, ЖХП, 10, 34 (1933).
75. Б. П. Ершов, Л. А. Зепалова-Михайлова, ЖПХ, 16, 383 (1943).
76. В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Авт. свид. № 85564.
77. М. А. Яхилевич, Синтезы душистых веществ. Сб., Пищепромиздат, М., 1939, стр. 146.
78. В. Н. Рутовский, А. И. Королев, Труды научного химико-фармацевтического института, 1928, вып. 19, стр. 177.
79. С. А. Войткевич, В. Г. Хомяков, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических и натуральных душистых веществ, I, 62 (1952).
80. Г. В. Челинцев, Б. Н. Родневич, ЖПХ, 8, 909 (1935).
81. В. И. Золотарев, Бюлл. ВХО, им. Д. И. Менделеева, № 11—12, 9 (1939).
82. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ДАН, 57, 45 (1947).
83. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, ЖОХ, 18, 337 (1948).
84. В. Г. Хомяков, С. А. Войткевич, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических и натуральных душистых веществ, I, 61 (1952).
85. Б. П. Ершов, Г. П. Пятницкая, ЖХП, 18, 13 (1941).
86. Н. Я. Демьянов, ЖРФХО 61, 1861 (1929).
87. Г. Поварнин, Калье, ЖРФХО, 55, 369 (1924).
88. В. М. Родионов, В. Н. Белов, В. В. Левченко, ЖОХ, 5, 1817 (1935).
89. В. В. Левченко, Диссертация, МХТИ, М., 1935.
90. В. М. Родионов, В. В. Левченко, ЖОХ, 6, 1563 (1936).
91. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Bull. Soc. Chim., France (5), 3, 1836 (1936).
92. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Bull. Soc. Chim., France (5), 4, 473 (1936).
93. В. М. Родионов, В. В. Левченко, В. К. Зворыкина, Bull. Soc. Chim. France (5), 4, 463 (1936).
94. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, ЖОХ, 7, 2633 (1937).
95. В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Bull. Soc. Chim. France (5), 5, 840 (1938).
96. В. М. Родионов, В. Н. Белов, Е. К. Смольянинова, Е. А. Огородникова, Н. П. Соловьева, Н. Н. Шевякова, Г. Э. Свадковская, Авт. свид. № 93680.
97. В. М. Родионов, Е. К. Смольянинова, Труды Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических и натуральных душистых веществ, I, 63 (1952).
98. Г. Н. Самохвалов, В. Е. Сибирцева, Э. И. Генкин, Н. А. Преображенский, ДАН, 84, 729 (1952).
99. Е. А. Огородникова, Н. Н. Шевякова, Е. К. Смольянинова, В. М. Родионова, В. Н. Белов, ДАН, 90, 553 (1953).
100. А. М. Беркенгейм, Т. Д. Данкова, ЖОХ, 9, 925 (1939).
101. П. Г. Иванов, Ученые зап. МГУ, 71, 221 (1941).
102. С. В. Васильев, Г. Д. Вовченко, Вестник МГУ, 3, 73 (1950).
103. Н. В. Кондырев, ЖРФХО, 52, 17 (1920).
104. Н. Н. Мельников, М. С. Рокляцкая, ЖОХ, 7, 2596 (1937).
105. А. Орехов, С. Норкина, Вер., 67, 1845 (1934).
106. А. Орехов, М. Рабинович, Р. Коновалова, Вер., 67, 1850 (1934).
107. А. П. Орехов, ЖОХ, 7, 2048 (1937).

108. Р. А. Коновалов, А. П. Орехов, ЖОХ, 8, 237 (1938).
109. Г. К. Никонов, Авт. свид. № 93057.
110. Г. А. Кирхгоф, О. И. Корзина, Авт. свид. № 51750, 1937; С. А., 33, 9328 (1939).
111. Н. Г. Беленькая, Н. А. Белозерский, ЖОХ, 19, 1664 (1949).
112. Г. А. Кирхгоф, С. А. Росина, С. А. Буссе, Р. В. Муравер, С. М. Бутюгин, Хим.-фарм. пром., № 2, 13 (1934).
113. М. Н. Базырин, Синтезы душистых веществ, Сб., Пищепромиздат, М., 1939, стр. 28.
114. В. М. Березовский, В. С. Варков, Авт. свид. № 86536.
115. В. М. Березовский, Е. П. Родионова, Л. И. Стрельчунас, ЖОХ, 24, 628 (1954).
116. А. Н. Мамян, Диссертация, Ин-т химии Арм. ССР, Ереван, 1951.
117. А. В. Памфилов, Изв. Иваново-Вознесенского политехнического ин-та, 1921, № 4, 167.
118. Н. И. Волынкин, Авт. свид. 65476, 1947. Свод. изобр. СССР, 1947, 8, Гос-топтехиздат.
119. Б. Б. Кудрявцев, Т. С. Богданова, Труды МХТИ им. Менделеева, 9, 41 (1947).
120. В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон, С. Г. Фридман, ЖОХ, 5, 378 (1935).
121. Л. Д. Марголис, ЖПХ, 14, 827 (1941).
122. П. А. Флоренский, К. Т. Метелкин, Анилиноокрасочная пром. № 8, 9 (1931).
123. П. А. Флоренский, К. Т. Метелкин, Анилиноокрасочная пром., № 9—10, 7 (1931).
124. Н. С. Дроздов, С. С. Дроздов, ЖПХ, 6, 897 (1933).
125. В. И. Жищенко, Диссертация, Ростов-на-Дону, РГУ, 1953.
126. И. И. Радченко, ЖПХ, 10, 683 (1937).
127. И. И. Радченко, ЖПХ, 13, 1348 (1940).
128. Б. Ершов, Г. Пятицкая, Новости техники, № 1, 29 (1940).
129. Л. В. Скоркин, Авт. свид. № 73921, 1949; Свод. изобр. СССР, 1949, 2, Стандартиз.
130. Я. С. Пржеборовский, В. В. Левченко, Труды 1 Моск. Гос. мединститута, вып. 3, 145 (1935).
131. Д. А. Дерибас, Б. В. Шварцберг, В. Н. Ильинский, Авт. свид. № 40972, 1935; С. А., 30, 7127 (1936).
132. И. И. Радченко, ЖПХ, 13, 1220 (1940).
133. А. Д. Петров, Д. А. Вяхирев, ЖОХ, 9, 513 (1939).
134. М. А. Яхилевич, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 10, 6 (1939).
135. Н. И. Дедусенко, Диссертация, Ин-т химии Казахск. ССР, Алма-Ата, 1950.
136. В. Павлов, Б. Брунс, Укр. хим. журн., № 2, 311 (1926).
137. М. А. Рабинович, А. П. Машовец, Z. Elektrochem., 36, 846 (1930).
138. А. Т. Буев, А. И. Коновалова, Авт. свид. № 93035.
139. В. И. Золотарев, Авт. свид. № 53766, 1938; С. А., 35, 1413 (1941).
140. М. А. Калинин, В. В. Стендер, ЖПХ, 19, 1045 (1946).
141. А. Садыков, ЖОХ, 17, 1710 (1947).
142. И. В. Симон, Авт. свид. № 70302, 1948. Свод. изобр. СССР, 1950, 1, Гос-топтехиздат.
143. Г. Б. Лапц, С. И. Кузнецов, ЖПХ, 26, 1089 (1953).
144. Н. А. Сычев, В. Н. Петрова, ЖПХ, 27, 461 (1954).
145. И. Г. Щербаков, Изв. Уральского политехнического ин-та, 3, 83 (1922—1923).
146. И. Г. Щербаков, Z. Elektrochem., 31, 360 (1925).
147. Н. А. Изгарышев, В. С. Поликарпов, ДАН, 27, 950 (1940).
148. Х. Б. Медияский, Труды Среднеазиатского гос. ун-та, 6 (1933).
149. Н. Н. Мельников, С. И. Скляренко, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 9, 1819 (1939).
150. Е. М. Черкасова, С. И. Скляренко, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 10, 1373 (1940).
151. Н. Н. Мельников, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 14, 113 (1944).
152. Н. Н. Мельников, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 16, 1025 (1946).
153. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖОХ, 7, 645 (1936).
154. Н. И. Кобозев, Л. И. Клячко-Гурвич, ЖОХ, 13, 27 (1939).
155. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев, П. С. Филиппович, ЖОХ, 13, 326 (1939).
156. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖОХ, 20, 653 (1946).
157. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багодский, ЖОХ, 25, 1117 (1951).
158. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, 997 (1951).
159. Л. И. Антропов, Сборник трудов Ереванского политехнического ин-та, № 2, 97 (1946).

160. Л. И. Антропов, Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
 161. Л. И. Антропов, ЖФХ, 24, 1428 (1950).
 162. Н. Т. Ваграмян, Диссертация, Ин-т химии АН Арм.ССР, Ереван, 1949.
 163. Л. И. Антропов, Н. Т. Ваграмян, ЖФХ, 25, 49 (1951).
 164. Н. Т. Ваграмян, Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 419 (1951).
 165. Л. И. Антропов, ЖФХ, 25, 1494 (1951).
 166. А. С. Оганесян, Диссертация, Политехн. ин-т, Ереван, 1950.
 167. В. В. Листопадов, Диссертация, Новочеркасск. политехн. ин-т, 1953.
 168. В. А. Смирнов, Диссертация, Новочеркасск. политехн. ин-т, 1953.
 169. Ж. Л. Верт, Диссертация, ГИПХ, Л., 1952.
 170. М. И. Боброва, ЖФХ, 26, 823 (1952).
 171. С. А. Войткевич, ЖФХ, 26, 869 (1952).
 172. А. И. Шлыгин, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 322.
 173. Н. Е. Хомутов, Диссертация, МХТИ, М., 1949.
 174. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, ЖФХ, 24, 1101 (1950).
 175. Н. Е. Хомутов, Сообщение о работах членов Менделеевского общества, № 1, 5 (1950).
 176. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, Труды совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 579.
 177. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 25, 607 (1951).
 178. Н. Е. Хомутов, ЖОХ, 22, 563 (1952).
 179. Я. И. Вабель, Диссертация, МХТИ, М., 1953.
-