

ХІМІЯ

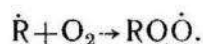
М. М. КАДЦИН

(Науковий керівник Р. В. Кучер)

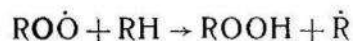
ОКИСЛЕННЯ КУМОЛУ В ПРИСУТНОСТІ МІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Енергія активації процесу окислення кумолу може бути оцінена в 40—50 ккал, тому швидкість такої реакції буде значно вища, ніж реакцій, які йдуть з розривом зв'язку С-С і вимагають витрати енергії 60—70 ккал.

Первинні радикали, вступаючи в реакцію, дають нові радикали — вторинні, причому цей процес можна схематично показати так:



Перекисний радикал, реагуючи з новою молекулою RH, переходить в гідроперекис, дає початок новому центру окислення



і таким чином сприяє розвитку нового ланцюга.

Щодо процесу окислення в рідкій фазі в присутності гетерогенних каталізаторів, то цей процес в літературі зовсім не висвітлений.

Виходячи з цього, завданням нашої роботи було дослідження рідкофазного окислення кумолу в присутності мідних скелетних каталізаторів і деяких мідних сплавів. Дослідження ми проводили з метою вивчення впливу природи каталізаторів при гетерогенному окисленні в рідкій фазі киснем повітря.

Цікаво було перевірити вплив різних каталізаторів на кінетику окислення кумолу. З цією метою в нашій роботі були застосовані мідні каталізатори, які відомі своєю активністю в реакціях дегідрогенізації вуглеводнів, але про їх поведінку в реакціях окислення даних в літературі немає.

Зразки каталізаторів виготовлялись в лабораторії кафебри неорганічної хімії [5].

Для реакцій застосовувався очищений кумол (ізопропилбензол). Очистка проводилась концентрованою сірчаною

кислотою, лугом, дестильованою водою, і вуглеводень переганявся при температурі його кипіння ($152,5^{\circ}\text{C}$).

Аналітичне визначення гідроперекису ми проводили за Кокатнуром і Єллінгом [6] йодометричним мікрометодом.

Титрування проводилось потенціометрично до нуля, тобто до встановлення нульової різниці потенціалів між платиновим мікроелектродом і насиченим каломельним електродом. Різниця потенціалів контролювалась гальванометром з чутливістю до 10^{-6}A . Точність методу 2%.

Щоб уявити вплив дії різних каталізаторів, спочатку ми одержали кінетичну криву окислення кумолу киснем повітря без каталізатора при тих умовах, в яких було намічено проводити реакції з рядом каталізаторів ($t = 90^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$ і при продуванні повітря через рідку фазу 10 л на годину).

З кінетичної кривої видно, що нагромадження ГПК* за 30 годин складало всього 1,8%.

Як згадувалось вище, нами було використано ряд металічних каталізаторів. Порівнюючи характерні дані кінетичних кривих (рис. 1), можна зробити висновок, що різні каталізатори діють на вихід гідроперекису не в однаковій мірі.

При інших однакових умовах найбільш позитивний ефект ми одержали при дії Cu_2Mg ; $\text{Cu}_{61,7}\text{Mg}_{33,3}\text{V}_3$; $\text{Cu}_{61,7}\text{Mg}_{33,3}\text{Fe}_5$ (рис. 2 і 3).

Cu_2Mg ми застосовували без обробки соляною кислотою (у вигляді сплаву, а не скелетної міді). В зв'язку з цим виникає питання, чи обробка каталізатора є позитивним фактором у процесі окислення кумолу.

Як показує спеціально поставлене з цією метою дослідження, на прикладі каталізатора $\text{Cu}_{61,7}\text{Mg}_{33,3}\text{Fe}_5$ (рис. 3) обробка діє позитивно на початкову швидкість процесу, крім того, має значення і процентний вміст каталізатора. Малі і збільшені концентрації каталізатора не сприяють нагромадженню ГПК (рис. 3).

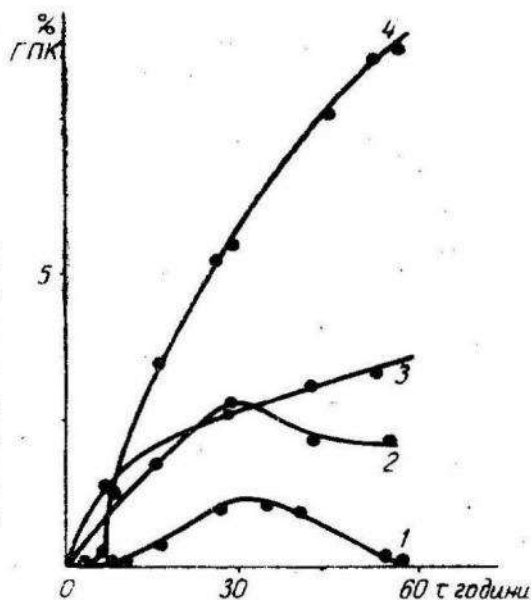


Рис. 1. Кінетичні криві нагромадження ГПК при окисненні кумолу в рідкій фазі ($t = 90^{\circ}\text{C}$) в присутності каталізаторів:
1 — без каталізатора; 2 — 1% ПМ-2 (оброблений 2 N HCl); 3 — 1% $\text{Cu}_2\text{Mg}_{33,3}\text{Zn}_{10}$ (оброблений 2 N HCl); 4 — 1% ПМ-2 (не оброблений).

* ГПК — гідроперекис кумолу.

Проведений експеримент і одержані дані свідчать про те, що застосування скелетних каталізаторів в рідкофазному окисленні кумолу дає позитивні наслідки.

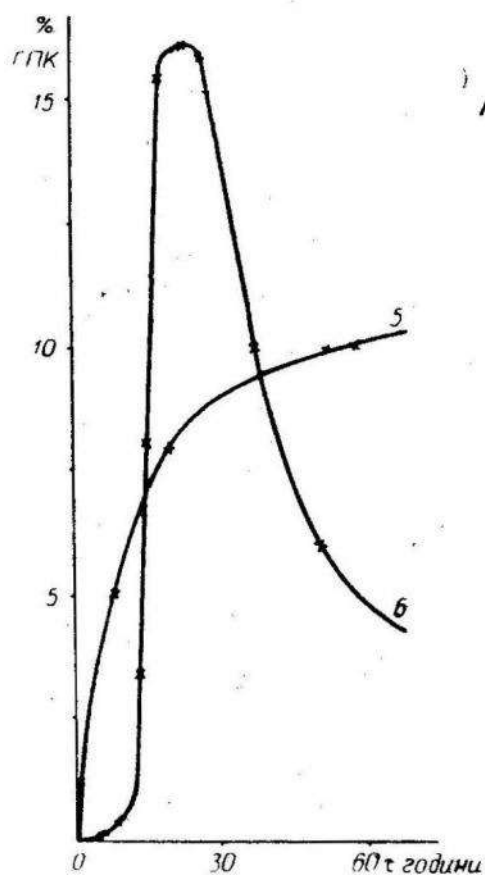


Рис. 2. Кінетичні криві нагромадження ГПК при окисленні кумолу в рідкій фазі ($t = 90^\circ\text{C}$) в присутності каталізаторів: 5 — 1% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{Co}_5$ (оброблений 2N HCl); 6 — 1% Cu_2Mg (не оброблений).

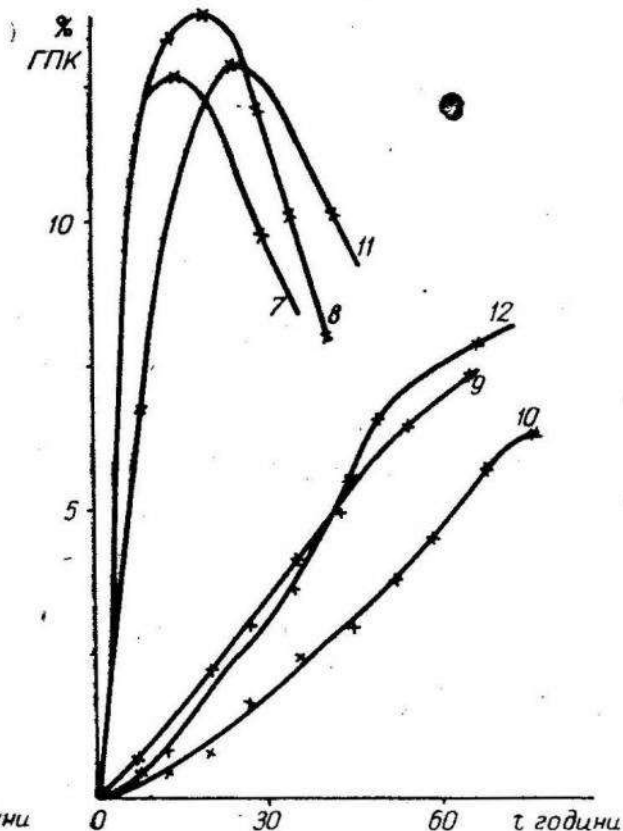
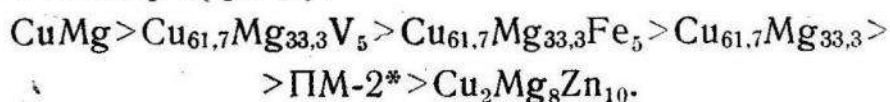


Рис. 3. Кінетичні криві нагромадження ГПК при окисленні кумолу в рідкій фазі ($t = 90^\circ\text{C}$) в присутності каталізаторів:
7 — 1% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{Fe}_5$ (оброблений 2N HCl);
8 — 1% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{V}_5$ (оброблений 2N HCl);
9 — 0,4% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{Fe}_5$ (оброблений 2N HCl);
10 — 0,4% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{V}_5$ (оброблений 2N HCl);
11 — 2% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{V}_5$ (оброблений 2N HCl);
12 — 2% $\text{Cu}_{61.7}\text{Mg}_{33.3}\text{Fe}_5$ (не оброблений).

Досліджені каталізатори за активністю можна розташувати в такому порядку:



Крім того, відмітимо, що у випадку тих каталізаторів, які дають невисокий вихід ГПК, може спостерігатися збільшення виходу інших продуктів реакції. Однак кількісно нами це ще не доказано.

* ПМ-2 — мідний порошок, зерно № 2, ГОСТ.

ЛІТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах. ЖРФХ 29, 379, 1897.
2. Н. И. Черножук и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. М., 1955.
3. Engler Wild, Ber. 30, 1669, 1897 — Engler Weisberg. Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Брауншвейг, 1904 (цитоване за 2).
4. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики. М., 1954.
5. Є. І. Гладішевський і Є. Є. Черкашич. Авторське свідоцтво № 99064. 1954.
6. V. R. Kokatnur, M. Jelling J. Am. Chem. Soc. 63, 1432, 1941.

В. І. ЄВДОКИМЕНКО, Л. К. БОРУСЕВИЧ

(Науковий керівник Є. І. Гладішевський)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МЕТАЛІЧНИМИ СПОЛУКАМИ $MgCuZn$ і $MgLiZn$

Як відомо, існує декілька типів взаємодії між металами. Метали можуть не змішуватись ні в рідкому, ні в твердому стані (або змішуватись в твердому стані обмежено) і повністю змішуватись в рідкому стані. Третій тип взаємодії характеризується повною розчинністю металів і в рідкому і в твердому стані. Четвертим типом взаємодії двох металів є такий, коли утворюються металічні сполуки. Всі згадані типи взаємодії відносяться також і до подвійних металічних сполук.

Основною умовою того, що один метал може заміщуватись іншим при утворенні твердих розчинів є близькість їх положення в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва [1]. Ця найважливіша загальна умова складається з ряду зв'язаних між собою часткових умов, а саме: розміру атомів металів, що заміщуються, їх електрохімічних потенціалів, будови електронних оболонок, валентності. Велике значення для розчинності мають також кристалічна будова і тип хімічного зв'язку.

Близькість розмірів атомів, що заміщують один одного, є необхідною умовою для утворення твердих розчинів, проте до неї не можна підходити механічно і заздалегідь передбачати, які елементи з якими будуть давати тверді розчини.

На заміщуваність одного хімічного елемента іншими великий вплив мають молекулярні об'єми і розміри елементарних клітин в структурах обох компонентів [2].

Неперервний ряд твердих розчинів можуть утворювати лише ті металічні сполуки, які мають однаковий тип струк-