

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 49, № 5, 1983

Май

Ежемесячный научный журнал

Основан в 1925 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая и физическая химия

Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Спасенова Л. Н. Вариант метода изомольярных серий для изучения состава разнолигандных комплексов	451
Сало Н. И., Дудко В. В., Костромина Н. А. Исследование ацетилацетонатных комплексов неодима в водных растворах	454
Шаповал В. И., Дидаш И. Н., Середенко А. С., Луценко В. Г. Влияние параметров синтеза на качество фторида магния	459
Загороднюк А. В., Садковская Л. В., Магунов Р. Т., Жирнова А. П. Взаимодействие ионов скандия с гидроксидом титана в солянокислых растворах	462
Альбота Л. А., Гуцуляк Р. Б. Комплексообразование ионов меди с фенилфлуороном в присутствии поверхностно-активных веществ	464
Щегров Л. Н. Химизм образования пирофосфатов магния, кальция, стронция и бария	469
Смирнова Н. П., Тропинов А. Г., Еременко А. М., Белецкий И. П., Чуйко А. А. Спектры ЭПР и люминесценции Мп-содержащих аморфных силикатов	472
Пищинко Г. Н., Пилипенко А. Т., Волкова А. И. Особенности влияния поверхностно-активных веществ на флуоресцентные реакции	476
Саркисов Ю. С., Чемоданов Д. И., Круглицкий Н. Н. Влияние добавок электролитов на процессы гидратационного твердения оксидов d-элементов второй группы Периодической системы Д. И. Менделеева	479
Лобойко А. Я., Остапенко О. В. Расчет изменения температуры при конверсии CO с H ₂ O	483
Лутошкин В. И., Марченко Л. В., Волков С. В., Дружержученко А. Г. Лазерохимические реакции гексафторида серы с метаном и кислородом	485
Билобров В. М., Шурпач В. И. Структура полос ν_{A} -н ассоциатов и энергия межмолекулярных водородных связей	489
Подафа Б. П., Барчук В. Т., Дубовой П. Г., Зарубицкий О. Г. Тензиметрическое изучение взаимодействия хлоридов бериллия и цезия	494
Качурин О. И., Федорчук Э. С., Дубовая А. А. Комплексообразование в системе нитробензол — селеновая кислота	497
Кулиш Л. Ф., Мелешевич А. П. Состав газообразных продуктов радиолиза окиси этилена и окиси пропилена	502
Прокончук С. П., Абаджев С. С., Шевчук В. У. Каталитическое окисление n-пентана в жидкой фазе	505
Пак Чжон Су, Максимов И. Н. Закономерности в изменении объемных свойств растворов электролитов	508

Электрохимия

Городынский А. В., Иванова Н. Д., Алексенко А. Е. Природа проводимости нестехиометрических соединений никеля	512
Жаринова Т. А., Поддубная О. И., Фалендыш Н. Ф. Влияние поверхности дисперсной фазы на процесс электроосаждения в неполярной среде	514
Орехова В. В., Андрищенко Ф. К., Сахненко Н. Д. Измерение рН прикатодного слоя в полилигандных системах методом катодно-анодной поляризации	518

Аналитическая химия

Ищенко В. Б., Сухан В. В., Пятницкий И. В. Экстракция Au(III) капроновой кислотой в присутствии пиридина и бензиламина	521
Киш П. П., Базель Я. Р., Балог И. С. Экстракционно-фотометрическое определение свинца с бромид-ионами и малахитовым зеленым	523
Зелюкова Ю. В., Дидоренко Т. О. Атомно-абсорбционное определение ртути в полупродуктах и отходах свинцово-цинкового производства	526

Химия высокомолекулярных соединений

Паскаль Л. П., Починков В. Я., Сыромятников В. Г. Сополимеризация акриловых и метакриловых мономеров на основе аминокислот со стиролом и метакриловой кислотой	530
Виденина Н. Г., Бондаренко П. А. Термоокислительная деструкция ненасыщенных олигоэфиров и их сополимеров	534
Ильина З. Т., Брык М. Т., Хворов М. М. Влияние полимерных поверхностных слоев наполнителя на температуру стеклования эпоксидных композиций	539
Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Файнерман А. А., Липатова Т. Э. Влияние олигомерного гликоля на каталитическую активность β -дикетонатов меди в реакции уретанообразования	542

Краткие сообщения

Баталин Г. И., Курач В. П., Судавцова В. С. Энтальпии смешения жидких сплавов системы Ni—Сг	547
Бойко О. И., Чернов Р. В. Диаграмма плавкости системы KF—KCl—K ₂ SiF ₆	548
Мазуренко Е. А., Миропольская Л. Е. Кинетика термического распада тетрааксипентандионата-2,4 гафния	551

CONTENTS

Inorganic and Physical Chemistry

<i>Lukachina V. V., Pilipenko A. T., Spasenova L. N.</i> A Variant of Isomolar Series for Studying the Composition of Different-Ligand Complexes	451
<i>Salo N. I., Dudko V. V., Kostromina N. A.</i> Studies in Acetyl Acetate Complexes of Neodymium in Aqueous Solutions	454
<i>Shapoval V. I., Didash I. N., Seredenko A. S., Lutsenko V. G.</i> The Effect of Synthesis Parameters on the Quality of Magnesium Fluoride	459
<i>Zagorodnyuk A. V., Sadkovskaya L. V., Magunov R. L., Zhirnova A. P.</i> The Interaction of Scandium Ions with Titanium Hydroxide in Hydrochloric Solutions	462
<i>Albota L. A., Gutsulyak R. B.</i> Complexing of Copper Ion with Phenyl Fluoron in the Presence of Surfactants	464
<i>Shchegrov L. N.</i> Chemistry of Magnesium, Calcium, Strontium and Barium Pyrophosphate Formation	469
<i>Smirnova N. P., Tropinov A. G., Eremenko A. M., Beletsky I. P., Chuiko A. A.</i> EPR and Luminescent Spectra of Mn-Containing Amorphous Silicates	472
<i>Pshinko G. N., Pilipenko A. T., Volkova A. I.</i> Peculiarities in the Surfactant Effect on Fluorescent Reactions	476
<i>Sarkisov Yu. S., Chemoganov D. I., Kruglitsky N. N.</i> An Effect of Electrolyte Additions on Hydration Solidification of Oxides of <i>d</i> -Elements, the Second Group of the D. I. Mendelcev Periodic System	479
<i>Loboiko A. Ya., Ostapenko O. V.</i> A Calculation of Temperature Variation with CO-C-H ₂ O Conversion	483
<i>Lutoshkin V. I., Marchenko L. V., Volkov S. V., Druzheruchenko A. G.</i> Laser-Chemical Reactions of Sulphur Hexafluoride with Methane and Oxygen	485
<i>Bilobrov V. M., Shurpach V. I.</i> The Structure of ν_{A-H} Associate Bands and Energy of Intermolecular Hydrogen Bonds	489
<i>Podafa B. P., Barchuk V. T., Dubovoy P. G., Zarubitsky O. G.</i> A Tensimetric Study of Beryllium and Cesium Chloride Interaction	494
<i>Kachurin O. I., Fedorchuk E. S., Dubovaya A. A.</i> Complexing in the Nitrobenzene—Selenic Acid System	497
<i>Kulish L. F., Meleshevich A. P.</i> The Composition of Gaseous Products of Ethylene Oxide and Propylene Oxide Radiolyses	502
<i>Prokopchuk S. P., Abadzhev S. S., Shevchuk V. U.</i> Catalytic Oxidation of <i>n</i> -Pentane in the Liquid Phase	505
<i>Pak Chzhon Su., Maksimova I. N.</i> Regularities in Variation of Volumetric Properties of Electrolyte Solutions	508

Electrochemistry

<i>Gorodysky A. V., Ivanova N. D., Aleksenko A. E.</i> The Nature of Conductivity of Nonstoichiometric Nickel Compounds	512
<i>Zharinova T. A., Poddubnaya O. I., Falendysh N. F.</i> An Effect of the Disperse Phase Surface on Electroprecipitation in Nonpolar Medium	514
<i>Orekhova V. V., Andryushchenko F. K., Sakhnenko N. D.</i> Measurement of pH of a Cathodic Layer in Polyligand Systems by Cathodic and Anodic Polarization	518

Analytical Chemistry

<i>Ishchenko V. B., Sukhan V. V., Pyatnitsky I. V.</i> Extraction of Au(III) by Caproic Acid in the Presence of Pyridine and Benzylamine	521
<i>Kish P. P., Bazel Ya. R., Balog I. S.</i> Extraction-Photometric Determination of Lead with Bromide Ions and Malachite Green	523
<i>Zelyukova Yu. V., Didorenko T. O.</i> The Atomic-Absorption Determination of Mercury in Semiproducts and Wastes of Lead-Zinc Production	526

Chemistry of High-Molecular Compounds

<i>Paskal L. P., Pochinok V. Ya., Syromyatnikov V. G.</i> Copolymerization of Acrylic and Metacrylic Monomers on the Base of Aminophenols with Styrene and Metacrylic Acid	530
<i>Videnina N. G., Bondarenko P. A.</i> Thermooxidative Destruction of Unsaturated Oligoesters and Their Copolymers	534
<i>Ilyina Z. T., Bryk M. T., Khvorov M. M.</i> The Effect of Polymeric Surface Layers of a Filler on Vitrification Temperature of Epoxide Compositions	539
<i>Nizelsky Yu. N., Ishchenko S. S., Fainerman A. A., Lipatova T. E.</i> The Effect of Oligomeric Glicol on Catalytic Activity of Copper β -Diketonates in the Urethane Formation	542

Short Communications

<i>Batalin G. I., Kurach V. P., Sudavtseva V. S.</i> Enthalpies of Mixing of Liquid Ni—Cr Alloys	547
<i>Boiko O. I., Chernov R. V.</i> The Diagram of KF—KCl—K ₂ SiF ₆ Fusibility	548
<i>Mazurenko E. A., Miropolskaya L. E.</i> Kinetics of Thermal Decay of Tetrakis-Pentandionate-2,4 Hafnium	551

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ *n*-ПЕНТАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

С. П. Прокопчук, С. С. Абаджев, В. У. Шевчук

Жидкофазное окисление парафиновых углеводородов C_4 — C_7 является одним из основных методов получения низших алифатических карбоновых кислот [1—5]. В работах [6—9] показано, что существенное влияние на состав продуктов окисления оказывают соли металлов переменной валентности, в частности марганца. Однако имеющиеся литературные данные не позволяют сделать однозначные выводы, особенно в количественном аспекте, о влиянии катализаторов на общую селективность реакции образования карбоновых кислот и их соотношение при окислении парафиновых углеводородов.

В настоящей работе в сопоставимых условиях изучено некаталитическое и каталитическое окисление *n*-пентана — основного компонента газового бензина, используемого в качестве сырья для получения карбоновых кислот. Исследование реакции окисления *n*-пентана кислородом воздуха проводили в стеклянном реакторе с двухсторонним сжатием. Использование стеклянного реактора исключало возможность попадания в реакционную систему посторонних ионов металлов. Ионы металлов Fe, Co, Ni, Cr, Mn вводили в реакционную систему в виде ацетатов, растворенных в уксусной кислоте. Количество вводимых ацетатов металлов соответствовало концентрации ионов $1,2 \cdot 10^{-3}$ г·ион на 1 г·моль уксусной кислоты. Предварительными опытами было установлено, что дальнейшее увеличение концентрации катализатора не оказывает заметного влияния на протекание реакции. Реакцию окисления изучали при 165° и давлении $5,06 \cdot 10^6$ Па. Расход воздуха через реактор составлял 0,4 л/мин. Газообразные и жидкие продукты анализировали хроматографически. Содержание перекисных соединений определяли иодометрически.

При окислении *n*-пентана образуются газообразные и жидкие продукты. Газообразные продукты окисления содержат в основном окислы углерода. В небольших количествах наблюдается образование метана, этана и пропана. Основными жидкими продуктами являются низшие алифатические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая). В меньших количествах образуются сложные эфиры спиртов C_1 — C_5 (в основном ацетаты), кетоны (ацетон, метилпропилкетон, диэтилкетон), вода, в незначительных — альдегиды и спирты C_1 — C_5 .

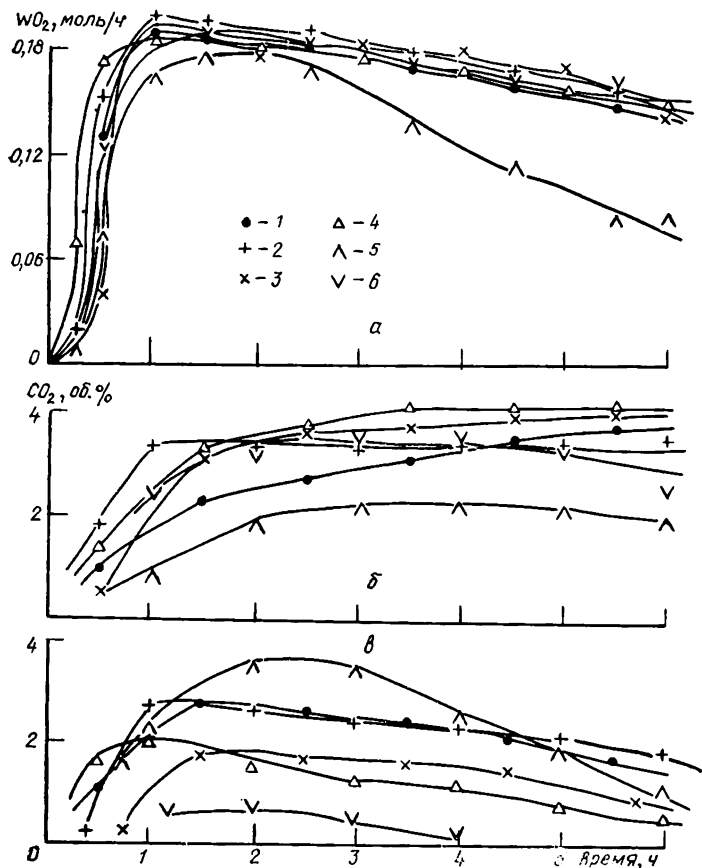
Анализ зависимости скорости поглощения кислорода от времени показывает (рисунок, а), что без катализатора и в присутствии всех добавляемых ионов металлов, кроме марганца, максимальная скорость реакции достигается за время, равное примерно 1 ч. В присутствии ионов марганца скорость реакции увеличивается медленнее, чем с другими ионами. Максимальная скорость окисления устанавливается за 1,5—2 ч, затем она уменьшается и после 6 ч составляет 40 % от своего максимального значения.

Концентрация CO_2 в газах, покидающих реактор, монотонно возрастает с течением времени, концентрация CO, как и скорость реакции, вначале возрастает, затем падает (рисунок, б, в). Ионы Ni, Cr, Co практически не влияют на содержание CO_2 в газах. В присутствии ионов Fe и Co уменьшается количество образующегося CO_2 . На образование CO существенное влияние оказывают все ионы металлов переменной валентности. Наибольшее количество CO образуется в присутствии ионов Mn.

При некаталитическом окислении и в присутствии ионов Fe, Co, Ni, Cr газообразные продукты содержат метан, этан и пропан. Концентрация этих углеводородов также следует за скоростью реакции. Их максимальная концентрация не превышает 0,3—0,5 об. %. Наличие

Mn в реакционной системе полностью подавляет образование углеродных газов.

Данные по составу оксидата в конце окисления представлены в табл. 1. Концентрация перекисных соединений при некатализируемом окислении равна 0,1—0,2 моль/л; в присутствии всех ионов металлов они практически отсутствовали. Приведенное содержание уксусной кислоты включает и предварительно введенную в качестве



Влияние ионов металлов переменной валентности на скорость поглощения кислорода (а) и содержание CO₂ (б) и CO (в) в газах, покидающих реактор: 1 — Fe; 2 — Co; 3 — Cr; 4 — Ni; 5 — Mn; 6 — без добавок.

растворителя. Поэтому влияние ионов металлов оценивали по образованию других продуктов окисления. Ионы Co, Ni, Cr мало изменяют состав оксидата. В присутствии ионов Fe наблюдается заметное уменьшение концентрации пропионовой кислоты. Наиболее сильное влияние на состав оксидата оказывают ионы Mn, особенно на образование муравьиной кислоты. Концентрация пропионовой кислоты и кетонов при этом уменьшается.

Поскольку наибольшее влияние на распределение продуктов окисления оказывают ионы Mn, были проведены балансовые опыты с целью определения селективности образования различных продуктов. При определении селективности образования уксусной кислоты из общего количества кислоты в оксидате вычитали дополнительно введенное в качестве растворителя. В присутствии ионов Mn уменьшается степень превращения *n*-пентана, повышается селективность превращения *n*-пентана в карбоновые кислоты вследствие существенного увеличения выхода муравьиной кислоты, уменьшается выход кетонов (табл. 2). Суммарная селективность образования эфиров и газообразных продуктов остается на том же уровне.

Таблица 1

Состав оксидата *n*-пентана ($\tau=6$ ч, $t=165^\circ$, $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$: $\text{CH}_3\text{COOH}=1$, давление— $5,06 \cdot 10^6$ Па, концентрация ионов — $1,2 \cdot 10^{-3}$ г·ион/моль)

Ионы	Концентрация, моль/л											
	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Метил-ацетат	Этилацетат	Пропил-ацетат	Бутил-ацетат	Метил-пропил-кетон + диметил-кетон	Ацетон	H ₂ O	Ацетальдегид	Пентан
Без катализатора	0,49	8,37	0,52	0,26	0,26	0,12	0,08	0,44	0,23	4,13	0,014	2,17
Fe	0,28	8,60	0,21	0,22	0,21	0,07	0,05	0,16	0,18	6,9	0,015	2,20
Ni	0,22	7,87	0,33	0,17	0,29	0,12	0,07	0,30	0,23	5,4	0,016	2,59
Co	0,37	7,88	0,34	0,21	0,37	0,17	0,06	0,16	0,07	5,8	0,020	2,52
Cr	0,38	7,26	0,41	0,23	0,24	0,11	0,03	0,32	0,21	7,63	0,024	2,48
Mn	1,65	8,03	0,16	0,05	0,19	0,11	0,07	0,01	0,06	4,16	0,004	2,63

Таблица 2

Селективность образования основных продуктов окисления *n*-пентана, %

Продукт	Без катализатора	Mn-катализатор	Продукт	Без катализатора	Mn-катализатор
Кислоты:			Кетоны	20,7	3,0
муравьиная	3,9	19,4	Эфиры	23,9	25,6
уксусная	22,8	26,7	Окислы углерода и углекислотные газы	16,1	19,7
пропионовая	12,6	5,6			

Примечание. Степень превращения *n*-пентана без катализатора равна 42,1, с Mn-катализатором — 30,5 %.

Полученные результаты согласуются с ранее высказанным предположением об увеличении ионами Mn скорости молекулярного распада гидроперекиси с преимущественным образованием муравьиной кислоты [8]. Это приводит к уменьшению скорости образования радикалов, ответственных за разветвление цепей, что обуславливает снижение степени превращения *n*-пентана.

Сопоставляя данные по окислению *n*-бутана [9] и *n*-пентана, можно также отметить, что эффективность действия ионов Mn зависит от числа углеродных атомов в углеводороде. Так, при окислении *n*-бутана в присутствии ионов Mn конверсия углеводорода уменьшается в 2 раза по сравнению с окислением без добавок ионов Mn, при окислении *n*-пентана конверсия уменьшается в 1,4 раза. Селективность образования муравьиной кислоты при каталитическом окислении *n*-бутана в присутствии ацетата Mn возрастает в 7 раз по сравнению с некаталитическим, в случае *n*-пентана — в 5 раз. По-видимому, с увеличением длины углеродной цепи эффективность действия ионов Mn на молекулярный распад гидроперекиси уменьшается.

1. New D. C. L. Acetic acid process.— Chem. Ind., 1960, N 29, p. 942.
2. Окисление рафината каталитического реформинга с добавками *n*-пентана / М. В. Ефремова, Л. Н. Калинчук, Р. В. Токарева, В. М. Даян.— Промышленность Армении, 1981, № 6, с. 42—43.
3. Бломберг Э. А., Заиков Г. Е., Эмануэль Н. М. Окисление *n*-бутана в газовой и жидкой фазах.— Нефтехимия, 1961, 1, № 1, с. 235—243.
4. Набарян Т. К. Жидкофазное окисление узких фракций газового бензина.— Там же, 1968, 8, № 1, с. 85—89.
5. Окисление газового бензина в жидкой фазе под давлением / Э. Л. Тер-Газарян, А. А. Берлин, Р. Е. Мачинская и др.— Нефтехимия, 1963, 3, № 6, с. 886—891.
6. Козорезов Ю. И. О регулирующей функции Mn-катализатора при окислении изобутана и *n*-бутана.— Укр. хим. журн., 1966, 32, № 10, с. 1101—1105.

7. Получение кислородсодержащих соединений из технических углеводородных смесей C_3-C_5 / Ю. И. Козорезов, Н. М. Каманш, З. А. Костылева, Г. В. Прохоров.— Нефтехимия, 1964, 4, № 2, с. 290—293.
8. Федурца М. У., Абаджев С. С. Жидкофазное окисление изобутана.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 3, с. 266—270.
9. Прокопчук С. П., Абаджев С. С. Влияние ионов Mn на распределение продуктов жидкофазного окисления *n*-бутана.— Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия, технология веществ и их применение, 1983, № 164, с. 50—52.

Львовский
политехнический институт

Поступила
14 ноября 1982 г.

УДК 541.135

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИИ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Пак Чжон Су, И. Н. Максимова

На основании плотности при 20—80° рассчитан мольный объем растворов V гидроксидов, сульфатов, нитратов и хлоридов щелочных металлов и рассмотрена зависимость полученных величин от природы ионов, молекулярной массы и концентрации электролитов. Для расчета использовали уравнение

$$V = \frac{100M}{c\rho}, \quad (1)$$

где M и c — молекулярная масса и концентрация электролита, мас. %; ρ — плотность раствора, г/см³.

Зависимость $V=f(M)$ показывает, что независимо от природы электролита точки, определяющие V при определенной концентрации электролита в растворе, образуют прямую, наклон которой уменьшается с увеличением концентрации, то есть природа электролита и, в частности, его молекулярная масса сильнее влияют в концентрированных системах. Уравнение прямой имеет вид

$$V_t = k_t \cdot M. \quad (2)$$

Величины k_t могут быть найдены (с погрешностью 0,2—0,4 %) по уравнению

$$k_t = k_{20^\circ} [1 - 6 \cdot 10^{-4} (t - 20^\circ)]. \quad (3)$$

Значения k при 20° для разных концентраций электролитов следующие:

c , мас. %	5	10	15	20
k_{20°	19	9,2	5,88	4,28

Погрешность расчета мольного объема и плотности растворов по уравнениям (1)—(3) составляет 0,5—1,5 %.

В результате анализа зависимости $V=f(M)$ можно предположить наличие одной кривой для растворов различных электролитов в координатах $V=f(m)$, где m — моляльность, моль/кг воды. Данное предположение подтверждено зависимостью при 50° (рис. 1), которая подчиняется уравнению

$$V_{50^\circ} = 1026/m, \quad (4)$$

позволяющему определять плотность и мольный объем растворов с погрешностью 0,3—0,4 %.

Для исследования было использовано уравнение [1]

$$V = V_1 + V_2q + pn_2, \quad (5)$$

где V — объем раствора, содержащего 1 моль электролита; V_1 — объем 1 моля электролита; V_2q — объем воды, приходящейся на 1 моль электролита.