

РЕЗЮМЕ. Показано, що існує закономірний зв'язок між ростом поверхні метало-подібних каталізаторів та зниженням їх питомої каталітичної активності в реакції окисної конденсації метану. Зміна поверхні каталізаторів досягалась подрібненням порошкових боридів кобальту, титану, нікелю та силіциду титану в лабораторному дезінтеграторі. Виявлену залежність пояснено з точки зору уявлень про гетерогенно-гомогенний механізм процесу.

1. Окислительная конденсация метана на металлоподобных соединениях / Н. И. Ильченко, Л. Н. Раевская, А. И. Бостан, Г. И. Голодец // Теорет. и эксперим. химия.— 1988.— 24, № 5.— С. 638—639.
2. Ильченко Н. И., Раевская Л. Н. Окислительная конденсация метана с участием O_2 и N_2O в присутствии металлоподобных соединений: Тез. докл. VI конф. по окислит. гетероген. катализу.— Баку, 1988.— С. 5—6.
3. Ilchenko N. I., Rayevskaya L. N., Golodets G. I. Dependence of the rate of methane oxidation on the surface area of the catalysts // React. Kinet. Catal. Lett.— 1989.— 40, N 1.— P. 7—11.
4. Campbell K. D., Zhang H., Lundsford J. H. Methane activation by the lanthanide oxides // Phys. Chem.— 1988.— 92, N 3.— P. 750—753.
5. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. Кинетические особенности окислительной конденсации метана на оксидных катализаторах при гетерогенно-гомогенном протекании процесса // Кинетика и катализ.— 1987.— 28, № 6.— С. 1376—1381.
6. Окислительная дегидроконденсация метана в присутствии боридов, силіцидов, нитридов переходных металлов. 1. Реакция с участием молекулярного кислорода / Н. И. Ильченко, Л. Н. Раевская, А. И. Бостан, Г. И. Голодец // Там же.— 1991.— 32, № 4.— С. 873—879.
7. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. Механизм парциального окисления метана // Успехи химии.— 1989.— 58.— С. 38—57.
8. Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide / C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang, J. H. Landsford // J. Phys. Chem.— 1986.— 90, N 4.— P. 534—537.

Ин-т физ. химии АН Украины, Киев

Поступила 05.04.91.

УДК 541.127:546.227

В. Б. Емельянов, Г. Г. Лезина

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА С ИОНАМИ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Методом конкурирующих реакций изучен механизм взаимодействия соединений железа с ионами пероксодисульфата в щелочном растворе. В качестве акцепторов радикалов были использованы *n*-нитрозодиметиланилин, метанол, этанол, 2-пропанол. Показано образование сульфатных радикал-ионов в промежуточных стадиях каталитического разложения пероксодисульфат-ионов полиядерными гидроксокомплексами железа в щелочной среде.

Методом конкурирующих реакций нами было установлено, что окисление полиядерных гидроксокомплексов кобальта (II) и никеля (II) ионами пероксодисульфата до аналогичных комплексов кобальта (III) и никеля (III), которое протекает сравнительно быстро, происходит без образования сульфатных радикал-ионов в промежуточных стадиях реакции, а при каталитическом разложении пероксодисульфата под действием полиядерных гидроксокомплексов кобальта (III) и никеля (III), происходящем сравнительно медленно, в промежуточных стадиях реакции образуются сульфатные радикал-ионы [1]. Подобные соединения железа также вступают во взаимодействие с ионами пероксодисульфата в щелочном растворе [2], однако механизм этого процесса не изучен.

В данной работе для исследования механизма взаимодействия полиядерных комплексов железа (II) и железа (III) с $S_2O_8^{2-}$ в щелочном растворе был применен метод конкурирующих реакций, позволяющий обнаруживать радикалы и радикал-ионы в промежуточных ста-

дях реакции. В качестве акцепторов предполагаемых сульфатных радикал-ионов использовали *n*-нитрозодиметиланилин (НДМА), метанол, этанол, 2-пропанол. Опыты проводили при pH 10. Указанная среда достигалась добавлением раствора гидроксида натрия.

Метанол, этанол, 2-пропанол очищали перегонкой, пероксодисульфат калия марки «ч. д. а.» дважды перекристаллизовывали, растворы гидроксида натрия без карбонатов готовили из насыщенного раствора щелочи непосредственно перед работой, сульфат железа (II) марки «х. ч.» дополнительной очистке не подвергали. Все растворы приготавливали на трижды дистиллированной воде. Скорость взаимодействия предполагаемых радикал-ионов, образующихся в системах, полученных смешением растворов пероксодисульфата калия, гидроксида натрия, сульфата железа (II) с *n*-нитрозодиметиланилином, а также с метанолом, этанолом, 2-пропанолом, определяли измерением молярной концентрации НДМА на спектрофотометре СФ-16 при длине волны 440 нм.

Для обнаружения сульфатных радикал-ионов в системах готовили смеси, содержащие $3,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л НДМА, $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л пероксодисульфата калия, $6,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л сульфата железа (II), $6,3 \times 10^{-3}$ моль/л гидроксида натрия и вторые акцепторы. Молярные концентрации веществ, вторых акцепторов, конкурирующих с НДМА за предполагаемые сульфатные радикал-ионы, изменялись в пределах $4,74 \cdot 10^{-3}$ — $1,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л для метанола, $2,52 \cdot 10^{-4}$ — $1,01 \cdot 10^{-3}$ моль/л для этанола и $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л для 2-пропанола.

При приготовлении исследуемых смесей выпадал бурый осадок, что свидетельствует о мгновенном окислении пероксодисульфат-ионом гидроксида железа (II) до гидроксида железа (III). Было установлено, что при отделении осадков от растворов через 3 мин после смешивания, когда произошло практически полное окисление гидроксида железа (II) до гидроксида железа (III), концентрация НДМА в растворах не изменялась. Это говорит о том, что окисление указанного гидроксида пероксодисульфатом калия в щелочной среде протекает без образования сульфатных радикал-ионов в промежуточных стадиях реакции и, кроме того, является доказательством отсутствия радикалов в процессе окисления части гидроксида железа (II) до гидроксида железа (III) кислородом воздуха.

Через 3 ч после смешивания осадки отфильтровывали на стеклянном фильтре № 4. В фильтрате определяли молярную концентрацию НДМА (первого акцептора), которая уменьшалась в результате его взаимодействия с промежуточными продуктами реакции в системе $K_2S_2O_8 - NaOH - Fe(OH)_3$.

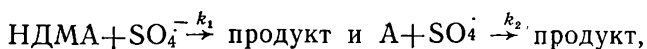
Для доказательства образования сульфатных радикалов-ионов в промежуточных стадиях каталитического разложения пероксодисульфата калия соединениями железа (III) в щелочной среде рассчитывали относительные константы скорости конкурирующих реакций НДМА

Относительные и абсолютные константы скорости реакций промежуточных продуктов, образующихся при каталитическом разложении пероксодисульфат-ионов соединениями железа в щелочной среде, со вторыми акцепторами

| Вторые акцепторы | k_2/k_1 | | $k_2 \cdot 10^7, л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$ | |
|------------------|---------------------|--|--|--------|
| | Наши данные | По [1, 5, 6] | Наши данные | По [4] |
| Метанол | $0,0032 \pm 0,0007$ | $0,0029 \pm 0,0004$ [1] $0,0029 \pm 0,0006$ [5] | 0,74 | 0,76 |
| Этанол | $0,0066 \pm 0,0017$ | $0,0064 \pm 0,0015$ [1] $0,0061 \pm 0,0014$ [6] | 1,5 | 1,6 |
| 2-Пропанол | $0,0164 \pm 0,0016$ | $0,0178 \pm 0,0014$ [1] $0,0165 \pm 0,0018$ [6] | 3,8 | 4,0 |

и вторых акцепторов с предполагаемыми сульфатными радикал-ионами.

Расчет относительных констант скорости конкурирующих реакций



где А — метанол, этанол или 2-пропанол, проводили, как в работе [3]. Отношение k_2/k_1 рассчитывали методом наименьших квадратов на ЭВМ.

В таблице приведены относительные константы скорости реакций промежуточных продуктов, образующихся в системе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaOH} - \text{Fe}(\text{OH})_3$, с метанолом и HDMA, с этанолом и HDMA, с 2-пропанолом и HDMA (k_2/k_1), и вычисленные по ним абсолютные константы скорости реакций промежуточных продуктов с этими спиртами (k_2) с использованием величины k_1 , приведенной в работе [4]. Из таблицы видно, что найденные значения относительных констант k_2/k_1 скорости реакций промежуточных продуктов, образующихся при каталитическом разложении ионов пероксодисульфата соединениями железа (III) в щелочной среде, близки по значениям к относительным константам, полученным ранее для сульфатных радикал-ионов [1, 5, 6]. Кроме того, абсолютные константы скорости реакции промежуточных продуктов, образующихся в системе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaOH} - \text{Fe}(\text{OH})_3$, с метанолом, этанолом, 2-пропанолом (k_2), рассчитанные нами с использованием полученных относительных констант скорости k_2/k_1 в указанной системе, близки к имеющимся в литературе константам скорости реакций сульфатных радикал-ионов с теми же спиртами [4]. Это доказывает, что при каталитическом разложении пероксодисульфат-ионов соединениями железа (III) в щелочной среде в промежуточных стадиях реакции образуются сульфатные радикал-ионы.

РЕЗЮМЕ. Методом конкурирующих реакций досліджено механізм взаємодії сполук заліза з іонами пероксодисульфату в лужному розчині. Як акцептори радикалів використано *n*-нітрозодиметиланілін, метанол, етанол, 2-пропанол. Доказано утворення сульфатних радикал-іонів в проміжних стадіях каталітичного розкладу пероксодисульфат-іонів полядєрними гідроксокомплексами заліза в лужному середовищі.

1. Луценко-Бурмакина В. А., Емельянов В. Б., Лезина Г. Г. // Укр. хим. журн.—1989.— 55, № 12.— С. 1257—1259.
2. Galiba V., Csányi L. J., Szabo L. G. // Z. anorg. allg. Chem.— 1956.— 287, N 3.— S. 152—168.
3. Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А. // Докл. АН СССР.— 1970.— 191, № 1.— С. 1099—1101.
4. Ross A. B., Neta P. // U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser.— 1979.— 65, N 1.— P. 1—55.
5. Лезина Г. Г., Емельянов В. Б. // Укр. хим. журн.— 1985.— 51, № 3.— С. 254—256.
6. Луценко-Бурмакина В. А., Емельянов В. Б., Лезина Г. Г., Грищенко Л. И. // Там же.— № 9.— С. 946—948.

Киев. мед. ин-т

Поступила 08.06.91

УДК 541.128+542.941.73

Н. П. Самченко, И. С. Алчеев, З. М. Здорная

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЦЕОЛИТА Ni/H—ЦВМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂

Показано, что бифункциональные свойства никельцеолитной системы, ее способность к гидроконденсации продуктов в реакции гидрирования CO₂ проявляются при близости металлческих и бренстедовских кислотных центров. С увеличением расстояния между ними в силу высокой реакционной способности промежуточных поверхностных комплексов (НСООН) происходит их гидрирование в метан.

© Н. П. Самченко, И. С. Алчеев, З. М. Здорная, 1992