

ния, которые уменьшаются по мере приближения к эвтектике. Пользуясь известными диаграммами состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также полученной диаграммой состояния $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ построена тройная диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и показаны метастабильные области в этой системе.

РЕЗЮМЕ. Методами термоцикування побудовано діаграму стану системи $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з метастабільними областями, а на основі раніше досліджених систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — діаграму потрійної системи $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. By the methods of thermocycling the condition diagram of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with metastable areas constructed. Based at early studied systems $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ diagram of $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ constructed.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

Поступила 25.09.2009

УДК 541.127:542.943

С.Г. Галстян, М.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ ОЗОНОПОВІТРЯНОЮ СУМІШШЮ В ОЦТОВОМУ АНГІДРИДІ

Вивчено рідкофазне окиснення толуолу озоном в оцтовому ангідриді в присутності мінеральних кислот. Показано, що озон реагує з толуолом переважно по ароматичному кільцю з утворенням олігомерних пероксидів (92.0 %). Серед продуктів окиснення по метильній групі ідентифіковано бензилацетат (4.5 %), бензилідендіацетат (2.2 %), бензальдегід ($<10^{-4}$ моль/л). В умовах вичерпного окиснення толуолу з'являється бензойна кислота. Виявлено ланцюговий механізм розкладу озону. Визначено ефективну константу швидкості реакції озону з толуолом.

Відомо [1], що окиснення толуолу озоном по бічному ланцюгу в оцтовій кислоті перебігає з утворенням бензойної кислоти (16.9 %). Виділити в цих умовах як кінцеві продукти окиснення толуолу по метильній групі — бензиловий спирт і бензальдегід — неможливо через їх високу реакційну здатність. На наш погляд, це можливе лише за умов, коли проміжні продукти — бензиловий спирт і бензальдегід — в момент появи в оксидаті створюють стійкі до дії озону сполуки, наприклад, ацильовані похідні.

1. Sun Xinquan, Gong Yuqin, Xu Baoqing. // Hanhzhou Univ. Natur. Sci. -1990. -17, № 2. -P. 195—200.
2. Li Gyong, Li Dong Gu, Li Sung Hwan // Chem. and Chem. Eng. -1990. -№ 3. -P. 21—24.
3. Hans Pierre. // C. r. Acad. Sci. -1973. -277, № 19. -B 533—B 535.
4. Заявка 646083, Японія, МКІ. C09K 5/06. -Заявл. 29.06.87., опубл. 10.01.89.
5. Kimura Hiroshi. // Ind. and Eng. Chem. Fundam. -1980. -19, № 3. -P. 251—253.
6. Пат. 4603003, США. -Опубл. 29.07.1986.
7. Пат. США 4508632. -Заявл. 15.06.83., № 504601.
8. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков М.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2007. - № 4. -С. 1—5.
9. Александров В.Д., Соболев О.В., Постніков В.А. // Там же. -2008. -№ 6. -С. 1—5.
10. Киргинцев А.Н., Трушнікова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. - Л.: Химия, 1972.
11. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. -Л.: Химия, 1972.

Метою даної роботи є дослідження кінетики і продуктів окиснення толуолу озонотвільною сумішшю в оцтовому ангідриді — сильному ацилюючому агенті.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Кінетику окиснення толуолу в оцтовому ангідриді досліджували в реакторі типу "каталітична качка". Змішування газової і рідкої фаз у реакторі досягали за рахунок струшування його зі швидкістю 8 с^{-1} , що дозволяло працювати в кінетичній області. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи концент-

© С.Г. Галстян, М.Ф. Тюпало, А.Г. Галстян, 2010

рацію озону в газовій фазі на вході і виході з реактора, яку реєстрували автоматично з використанням спектрофотометричного методу в області поглинання 254—290 нм. Для вимірювання застосовували спектрофотометр, обладнаний протоочною кюветою довжиною 0.07 м, у блоці з потенціометром. Чутливість за озоном досягала $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Ідентифікацію продуктів окиснення толуолу і визначення їх вмісту в розчині здійснювали методом газоріднинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-йонізаційним детектором. Аналіз проводили на колонці довжиною 3 м, заповненою носієм Інертон N-AW з нанесеною на нього нерухомою фазою SE-30 у кількості 5 % від маси носія. Температура у термостаті регулювалась по програмі 100—200 °C за 10 хв. Швидкість газу-носія (азот) — 1.8; водню — 1.8; повітря — 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували 4-нітрохлорбензол. Бензойну кислоту аналізували у вигляді метилового ефіру [2]. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Константи швидкості реакції озону з толуолом і продуктами його окиснення розраховували за методикою, приведеною в роботі [3]. Толуол, бензальдегід, бензиловий спирт і оцтовий ангідрид марки х.ч. використовували без додаткової очистки. Бензилацетат і бензилідендіацетат одержували ацилюванням бензилового спирту і бензальдегіду.

При температурі 5 °C молекулярний кисень окиснює толуол надзвичайно повільно — після 10 год обробки розчину толуолу молекулярним киснем концентрація його зменшується лише на 5 %, продукти окиснення в системі не виявляються. Проте в умовах дослідів толуол швидко окиснюється озонотропляною сумішшю: при 5 °C переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (92.0 %) і, в значно менших кількостях, продукти окиснення по метильній групі, склад яких змінюється відповідно до умов реакції. В системі толуол—оцтовий ангідрид—озон метильна група переважно перетворюється у бензойну кислоту (6.3 %), на ранніх стадіях окиснення спостерігається поява бензилового спирту, бензальдегіду та їх ацильованих похідних — бензилацетату і бензилідендіацетату, сумарна кількість яких не перевищує 10^{-4} моль/л. Характерно, що при проведенні процесу в оцтовій кислоті селективність окиснення по метильній групі значно вища і досягає 16.9 % [1]. У присутності каталітичних доба-

вок сульфатної кислоти у системі накопичується бензилацетат (4.5 %), бензилідендіацетат (2.2 %) і бензальдегід з концентрацією $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 1). Інших продуктів окиснення по метильній групі в цих умовах не спостерігається.

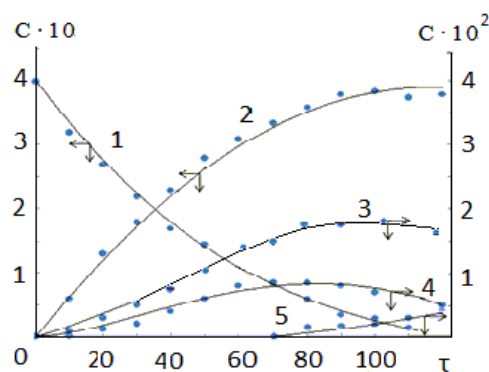
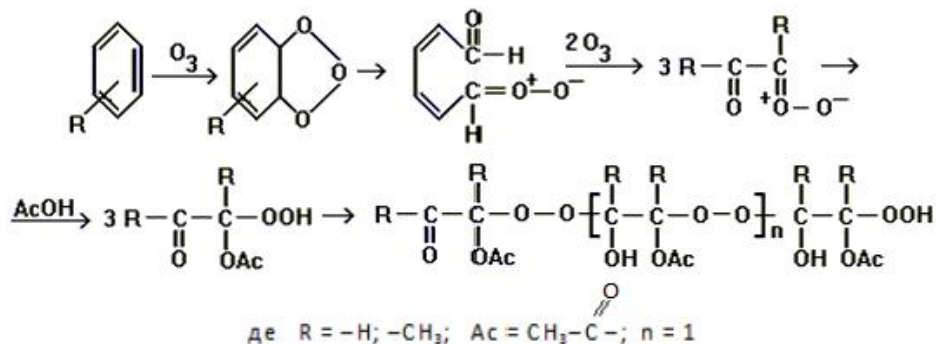


Рис. 1. Кінетика окиснення толуолу в оцтовому ангідриді при температурі 5 °C: $[ArCH_3]_0 = 0.4$; $[O_3]_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; об'єм розчину 0.03 л; швидкість газового потоку $8.3 \cdot 10^{-3}$ л/с. Змінення концентрації: толуолу (1), пероксидів (2), бензилацетату (3), бензилідендіацетату (4), бензойної кислоти (5). Тут і на рис. 2 C — концентрація толуолу і продуктів його перетворення, моль/л; τ — час процесу, хв.

Щодо пероксидів, утворених у системі, необхідно зауважити їх досить високу стійкість до дії озону, що сприяє їх накопиченню з високою швидкістю з виходом на витрачений толуол 92.0 %. В той же час відомо, що пероксиди, утворені при окисненні толуолу по метильній групі, легко підлягають подальшому окисненню [5] і тому їх стаціонарна концентрація у розчині не перевищує 10^{-6} — 10^{-4} моль/л.

Виділені після відгонки розчинника під вакуумом (залишковий тиск дорівнює приблизно 5 мм. рт.ст.), пероксиди являють собою в'язку рідину світло-жовтого кольору, яка добре розчиняється в оцтовій кислоті та її ангідриді. Перелічені факти, а також стехіометричний коефіцієнт реакції $\Delta[O_3]/\Delta[ArCH_3] = 3$ можуть свідчити про те, що визначені пероксиди являють собою олігомери лінійної будови. Відповідно до робіт [3, 4], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою, наведеною нижче.

На користь існування олігомерів лінійної будови свідчить їх реакція з KI, що перебігає у дві стадії: перша — швидка, на протязі якої виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній пероксидній групі; і друга — повільна, з ви-



Т а б л и ц я 1

Вплив тривалості витримки (τ) суміші розчинів пероксидів, що аналізуються, з КІ на результати аналізу ([ROOH]₀ = 0.376 моль/л)

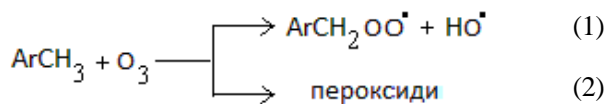
τ, год	C _{перокс.} моль/л	τ, год	C _{перокс.} моль/л
0.3	0.04	12.0	0.25
0.6	0.09	16.0	0.30
1.0	0.12	20.0	0.35
4.0	0.16	24.0	0.37
8.0	0.21	26.0	0.37

діленням ще двох молей йоду.

Відповідно до роботи [5], з КІ активно реагують гідропероксидні групи (~1 год), значно повільніше відновлюються діалкілпероксиди (~20 год) (табл. 1).

Отримані пероксиди при кімнатній температурі досить стійкі, термічний розклад їх стає помітним лише при температурах вище 20 °С (рис. 2). З підвищенням температури швидкість термічної деструкції зростає, в системі з'являються аліфатичні спирти, альдегіди та кислоти [3].

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про окиснення толуолу озном за двома напрямками:



При цьому переважаючим є напрямок (2).

Реакція озону з толуолом при температурах до 20 °С бімолекулярна і у всіх випадках має перший порядок за реагентами (рис. 3):

$$\Gamma_{\text{еф}} = k_{\text{еф}}[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0 \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт по озону не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 3 (табл. 2).

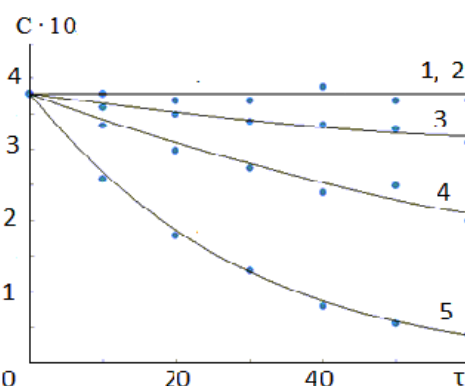


Рис. 2. Кінетичні криві термічного розкладу пероксидів толуолу при 5 (1); 20 (2); 30 (3); 50 (4) і 70°С (5).

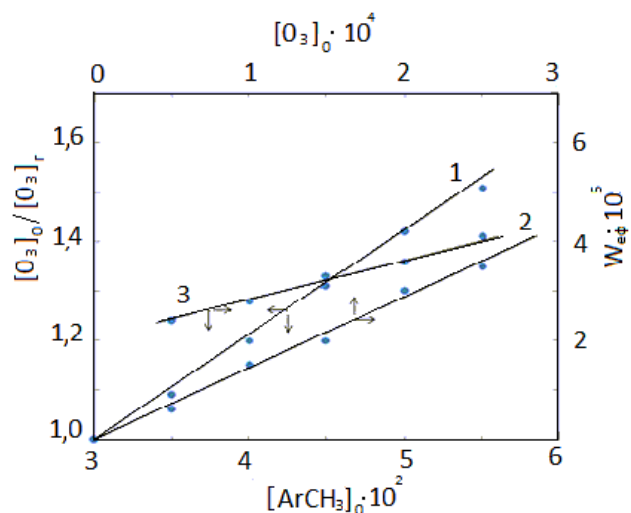
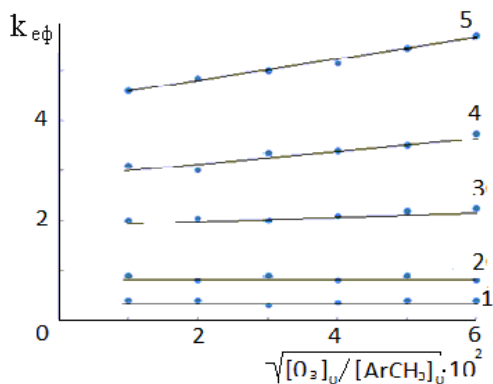


Рис. 3. Залежність $[\text{O}_3]_0/[\text{O}_3]_r - [\text{ArCH}_3]_0$ (1) і початкової швидкості окиснення толуолу ($\Gamma_{\text{еф}}$) від концентрації озону (2) ($[\text{ArCH}_3]_0 = 0.04$ моль/л) і толуолу (3) ($[\text{O}_3]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Т а б л и ц я 2

Залежність стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин

$t, ^\circ\text{C}$	$([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5} \cdot 10^2$	$n = \Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3]$
5	0.5	2.95
	1.8	3.00
	2.7	3.00
	3.6	3.05
20	0.5	3.00
	1.8	3.05
	2.7	2.95
	3.6	3.00
40	0.4	3.7
	1.0	4.4
	1.5	5.2
	2.3	6.5

Рис. 4. Залежність $k_{\text{эф}}$ від концентрації реагентів при 5 (1); 20 (2); 40 (3); 50 (4); 60 °C (5).

При температурах вище 20 °C бімолекулярність процесу порушується, ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів лінійно залежить від $([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5}$. Відповідно до даних рис. 4

$$k_{\text{эф}} = k' + k''([\text{O}_3]_0/[\text{ArCH}_3]_0)^{0.5}, \quad (4)$$

$$\Gamma_{\text{эф}} = k'[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0 + k''[\text{ArCH}_3]_0^{0.5}[\text{O}_3]_0^{1.5}, \quad (5)$$

де k' і k'' — експериментальні параметри, залежні від температури: $k' = 1.8 \cdot 10^6 \exp(-35000/RT)$; $k'' = 4.1 \cdot 10^{11} \exp(65600/RT)$.

Складові виразу (4) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим йонно-

радикальним (реакції (1) і (2))

$$\Gamma'_{\text{O}_3} = k'[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0 \quad (6)$$

і ланцюговим радикальним механізмом [6]:

$$\Gamma''_{\text{O}_3} = k''[\text{ArCH}_3]_0^{0.5}[\text{O}_3]_0^{1.5}. \quad (7)$$

Вираз (7) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюга і стадії його квадратичного обриву [6] ($\Gamma'_{\text{O}_3} = k'' \cdot [\text{O}_3]_0 W_i^{0.5}$, де $W_i \sim [\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0$ — швидкість ініціювання процесу). На наявність ланцюгового механізму при температурі вище 20 °C також вказує залежність величини стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин (табл. 2).

Характерно, що в умовах ланцюгового механізму витрачання озону толуол окиснюється неланцюговим шляхом. Про це свідчить декілька фактів: експериментальний вираз для швидкості окиснення толуолу є $\Gamma_{\text{ArCH}_3} = k_{\text{ArCH}_3}[\text{ArCH}_3]_0[\text{O}_3]_0$; константа швидкості окиснення толуолу у вивченому температурному інтервалі (5—50 °C) не залежить від концентрації реагентів (при 30 °C і $[\text{ArCH}_3]_0 = (2.7 - 19.6) \cdot 10^{-2}$; $[\text{O}_3]_0 = (2.8 - 5.1) \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 0.6$ л/моль·с; при 50 °C і $[\text{ArCH}_3]_0 = (2.7 - 8.4) \cdot 10^{-2}$; $[\text{O}_3]_0 = (2.0 - 3.3) \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_{\text{ArCH}_3} = 2.01$ л/моль·с).

Неланцюгове окиснення толуолу вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом у реакції не з толуолом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все, з продуктами окиснення толуолу. У зв'язку з цим звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону, співпадає з початком термічного розкладу пероксидів (рис. 2). Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними кисневмісними сполуками-продуктами термічного розкладу олігомерних пероксидів, наприклад, аліфатичними альдегідами, які, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [6].

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що в оцтовому ангідриді толуол у присутності мінеральної кислоти реагує з озоном переважно по ароматичному кільцю. Окиснення по метильній групі призупиняється на стадії утворення бензильового спирту і бензальдегіду у вигляді їх ацильованих похідних. Окиснення представляє собою йонно-радикальний процес, відповідно до якого толуол окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон

витрачається за двома механізмами: при температурі до 20 °С переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з толуолом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами окиснення пероксидів.

РЕЗЮМЕ. Изучено жидкофазное окисление толуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии минеральных кислот. Показано, что озон реагирует с толуолом преимущественно по ароматическому кольцу с образованием олигомерных пероксидов (92.0 %). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицирован бензилацетат (4.5 %), бензилидендиацетат (2.2 %), бензальдегид ($<10^{-4}$ моль/л). В условиях исчерпывающего окисления толуола появляется бензойная кислота. Выявлен цепной механизм разложения озона, определена эффективная константа скорости реакции озона с толуолом.

SUMMARY. It is studied liquid-phase oxidation of toluene by ozone in acetic anhydride in the presence of mineral acids. It is shown, that ozone reacts with toluene mainly on an aromatic ring with formation oligomeric

peroxides (92.0 %). Among oxidation products on methyl to group it is identified benzilatsetat (4.5 %), benziliden diacetate (2.2 %), benzaldehyde ($<10^{-4}$ mol/l). In the conditions of exhaustive oxidation of toluene acid is formed benzoic acid. The chain mechanism of disintegration of ozone is revealed. The constant of speed of reaction of ozone with toluene is defined effectiveness.

1. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями. -Луганск: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2004.
2. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. -Вып. I-II. -М.: Химия, 1964.
3. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: СУДУ, 2000.
4. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds. -New-York; London: Academic Press, 1982. -Vol. 2.
5. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. -М.: Химия, 1969.
6. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фаррахова Г.К., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1979. -№ 6. -С. 1205—1212.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 19.06.2009

УДК 541.1:546.273.171

А.В. Козырев, Т.А. Прихна, В.З. Туркевич, В.С. Мельников, П.А. Нагорный, С.Н. Дуб

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ Mg—MgO—В ПРИ ДАВЛЕНИИ 2 ГПа

Экспериментально изучены фазовые равновесия в тройной системе Mg—MgO—В при давлении 2 ГПа с использованием методов термобарической обработки и последующей закалки, рентгеновского анализа и сканирующей микроскопии. Исследован состав кислородсодержащих фаз, образующихся в системе Mg—MgO—В в условиях высоких давлений и температур. Синтезированы материалы со значительным содержанием фазы MgB₁₂ (более 50 % общего объема), изучены их механические свойства и сверхпроводящие характеристики. Материалы со значительным содержанием фазы MgB₁₂ имеют высокие значения микротвердости и модуля Юнга, сопоставимые с таковыми для сапфира. Сверхпроводящие характеристики таких материалов близки к характеристикам MgB₂.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к изучению системы Mg—В—О определяется, в первую очередь, сверхпроводящими свойствами диборида магния MgB₂. Температура перехода MgB₂ в сверхпроводящее состояние составляет 39 К, что относит его к классу среднетемпературных сверхпроводников [1]. В то же время материалы на основе MgB₂ характе-

ризуются высокими значениями сверхпроводящих и механических характеристик, просты в изготовлении и могут с успехом конкурировать с высокотемпературными сверхпроводниками.

Синтез материалов на основе MgB₂ при давлении 2 ГПа позволяет увеличить плотность и повысить их физико-механические характеристики.

© А.В. Козырев, Т.А. Прихна, В.З. Туркевич, В.С. Мельников, П.А. Нагорный, С.Н. Дуб, 2010