

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**4 (394)**

**ШІЛДЕ–ТАМЫЗ 2012 ж.  
ИЮЛЬ–АВГУСТ 2012 г.  
JULY – AUGUST 2012**

**1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р  
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:  
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)  
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов,**  
**У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев;**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов,**  
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева,**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев,**  
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков,**  
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров,**  
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев,**  
химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:  
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)  
академики НАН РК: **С.М. Адекенов,**  
**В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев;**  
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов,**  
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева,**  
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев,**  
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков,**  
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров,**  
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев,**  
кандидат химических наук **А.С. Жумақанова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f  
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f:  
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)  
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov,**  
**V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev;**  
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov,**  
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva,**  
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev,**  
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov,**  
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov,**  
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev,**  
candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)  
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и:

*050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, E-mail: orgcat@nursat.kz*

Ш.К. АМЕРХАНОВА<sup>1</sup>, М. Ж. ЖУРИНОВ<sup>2</sup>, Р.М. ШЛЯПОВ<sup>1</sup>

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ КСАНТОГЕНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Определены константы скорости диссоциации ксантогенатных комплексов меди (II), железа (II), никеля (II). Впервые проведена оценка физико-химических параметров окислительно-восстановительного распада ксантогенатных комплексов меди (II). Рассчитаны кинетические характеристики деградации комплексов ионов d-металлов, такие как энергия активации, энтропия активации*

В свете ускорения научно-технического прогресса и перевода экономики на путь интенсификации большую роль играет дальнейшее развитие и совершенствование процессов обогащения руд, и в частности, процесса флотации.

Флотация – основной процесс при обогащении руд цветных и редких металлов. Этот метод широко используется при обогащении горнохимического сырья, занимает особое место при обогащении углей, позволяет вовлечь в переработку бедные, тонковкрапленные и шламистые руды, комплексно извлекать минеральные компоненты многих химических элементов. Совершенствование и оптимизация флотационного процесса на действующих обогатительных фабриках являются основным резервом повышения извлечения металлов и комплексного использования сырья, позволяющим дополнительно получить десятки и сотни тонн металлов без существенных капитальных затрат при небольших эксплуатационных расходах. Условием совершенствования технологии флотационного обогащения, оптимизации и интенсификации этого процесса является глубокое понимание химических и физико-химических процессов, протекающих в объеме пульпы и на поверхности минералов [1].

Основную роль в процессе флотации играют реагенты. От их грамотного и экономически целесообразного применения зависят успех флотации и прогресс в его развитии. Целью работы является оценка кинетических параметров процессов диссоциации комплексов ионов переходных металлов с бутиловым ксантогенатом калия.

### Экспериментальная часть

pH-метрические измерения проводили на pH-метре марки pH METER-pH 410 с помощью стеклянного электрода марки ЭСК –10601/7. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, потенциал которого уточнялся относительно хингидронного электрода ( $E_{х.с.э.} = 0,210$  В). Исходные растворы солей металлов и бутилового ксантогената калия готовились путем растворения точной навески в дистиллированной воде. Концентрация рабочих растворов солей металлов и калий бутилового ксантогената составляла  $10^{-4}$  моль/л. Все стандартные растворы содержали фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$  (0,5-0,75 моль/л). Перемешивание растворов осуществлялось с помощью ротора магнитной мешалки. Для проведения опытов с заданным интервалом температур был использован термостат марки UTU-2/77 [2]. Расчет энергии активации и энтропии активации проводили по уравнениям, приведенным в работе [3].

### Обсуждение результатов

В работе по результатам pH-метрических измерений были определены константы скорости процессов распада комплексов ионов металлов с ксантогенат-ионом в водных растворах. Результаты расчетов приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

<sup>1</sup> Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28, тел. 8-7212-341940

<sup>2</sup> АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, тел. 8-727-2915808

Таблица 1 Изменение констант скоростей процесса диссоциации и констант устойчивости комплексов ионов железа (II), никеля (II) с бутилкантогенатом калия

Т, К	lgk		lgβ		lgk		lgβ	
	I=0,5	I=0,75	I=0,5	I=0,75	I=0,5	I=0,75	I=0,5	I=0,75
	Fe(II)				Ni(II)			
298	-6,32	-4,05	9,59	9,66	0,50	-0,47	5,27	5,14
303	-5,02	-4,00	9,53	9,61	-	-	-	-
308	-3,79	-3,96	9,47	9,55	1,70	0,39	5,21	5,11
313	-2,61	-3,93	9,41	9,50	-	-	-	-
318	-1,55	-3,89	9,35	9,45	2,84	1,21	5,16	5,09

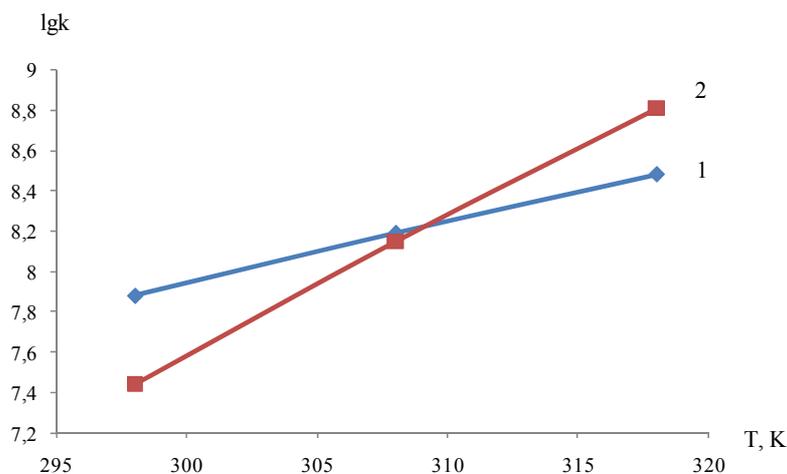
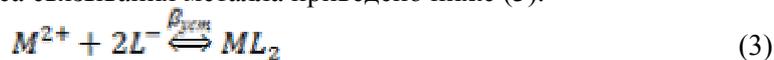


Рис. 1. Константы скорости процесса диссоциации комплексов ионов меди (II) с калий бутиловым ксантогенатом в водных растворах

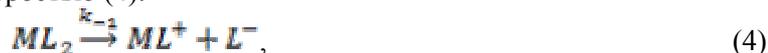
Известно, что скорость реакции может определяться как медленным диффузионным движением, необходимым для сближения партнеров по реакции, после чего реакция протекает почти мгновенно, так и процессом образования связей между ионом металла и лиганда (1, 2).



где  $K_1, K_2$  – общие константы образования комплексов по первой и второй ступени соответственно. В целом суммарное уравнение процесса связывания металла приведено ниже (3).



В данном случае наблюдается избыток лиганда, поэтому реакция имеет первый порядок по иону металла (Fe(II), Ni(II)), однако такого рода реакции протекают с большой скоростью и относятся к классу быстрых реакций, непосредственное изучение которых затруднено. Поэтому необходимо рассматривать процесс диссоциации образованного комплекса по второй ступени, который протекает с определенной скоростью (4).



где  $k_{-1}$  – константа скорости реакции диссоциации комплекса.

Так, для ионов железа и кобальта (II) характерна низкая степень диссоциации комплекса, вследствие высокого сродства к атомам серы ксантогенат-аниона и комплексообразующей способности.

В отличие от ионов металлов подгруппы железа ионы меди (II) характеризуются высокими величинами констант скорости, что связано с каталитическими свойствами металла по отношению к ксантогенатам щелочных металлов [4]. В связи с этим для ионов меди избыток лиганда не играет существенной роли, а скорость реакции зависит как от концентрации иона металла, так и от концентрации лиганда, т.е. константа скорости реакции имеет общий второй порядок. Процесс диссоциации как для ионов металлов подгруппы железа, так и для ионов меди имеет первый порядок.

В целом изменение констант скорости реакций с температурой подчиняется уравнению Аррениуса. На основании данных таблицы 1 установлена антибатная зависимость между константами скорости диссоциации и константами устойчивости комплексов ионов металлов подгруппы железа во всем интервале температур. Следовательно, процессу распада (диссоциации) более устойчивого комплекса соответствует меньшая константа скорости. Далее были рассчитаны энергетические характеристики исследуемых процессов (таблица 2).

Таблица 2. Изменение кинетических характеристик процессов диссоциации ксантогенатных комплексов ионов переходных металлов

I	$M^{2+} - C_4H_9OCS_2^-$							
	$M^{2+}$	$E_a$ , кДж/ моль	$\ln A$	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)				
				298	303	308	313	318
0,5	$Fe^{2+}$	439,53	162,50	1248,21	1248,15	1248,09	1248,03	1247,97
0,75		14,60	-3,44	-135,17	-135,23	-135,29	-135,34	-135,40
0,5	$Ni^{2+}$	210,61	86,18	609,97	609,91	609,85	609,79	609,73
0,75		152,47	60,43	395,86	395,80	395,74	395,69	395,63
0,5	$Cu^{2+}$	53,67	39,82	224,52	224,46	224,40	224,34	224,28
0,75		124,13	67,23	452,46	452,40	452,34	452,28	452,22

Исходя из данных по энергии активации для диссоциации ксантогенатного комплекса меди (II) видно, что лимитирующей стадией является образование комплекса состава M:L 1:1 в результате внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса [5].

В то же время, процесс распада комплексов ионов металлов подгруппы железа носит диффузионный характер, т.е. изменение координационной сферы происходит путем отщепления лиганда с последующей диффузией во вторую гидратную сферу, что подтверждают высокие положительные значения энтропии активации при ионной силе 0,5. Исключением являются отрицательные значения энтропии активации для комплексов ионов железа (II) при ионной силе 0,75, что связано с протеканием конкурирующих реакций с участием нитрат-ионов, которые усиливают процесс лигандного обмена. Известно, что значения энергии активации выше 200 кДж/моль отвечают реакциям, контролируемым стерическим фактором, согласно этому ксантогенатные комплексы ионов железа (II) в большей степени подвергаются влиянию растворителя, по сравнению с ионами никеля (II) [6].

С другой стороны процесс диссоциации комплекса подчиняется равновесию характерному для слабых кислот или оснований, поэтому для ионов никеля процесс вторичной диссоциации определяется прочностью связи металл-лиганд, а для ионов железа обменом органических лигандов на молекулы воды вследствие октаэдрической структуры комплекса [7].

Для ионов кобальта определение констант скорости реакций по данным pH растворов затруднено, вследствие протекания множества побочных реакций. Поэтому для дальнейшего анализа процессов диссоциации ксантогенатных комплексов необходимо применить метод отношений и метод разностей в сочетании с методом двойного сравнения [8], а именно для оценки констант скорости при ионной силе равной нулю. Результаты приведены в таблице 3.

Показано, что величины констант скорости процесса диссоциации ксантогенатного комплекса кобальта (II) при расчете по величине потенциала ионизации выше, чем для однотипных комплексов ионов железа (II), однако это не является достаточно верным. Поскольку более

устойчивый комплекс диссоциирует в меньшей степени, поэтому должен иметь более низкую константу скорости. Далее были рассчитаны энергия активации и энтропия активации изученных процессов (таблица 4).

Таблица 3. Изменение констант скоростей  $lgk$  процесса диссоциации комплексов ионов кобальта (II) с бутилкантогенатом калия

T, K	Исходные данные		Уравнение № 1		$lgk_{CoL_2}$	Уравнение № 2
	I=0		$lgk_{CoL_2} = aI_M^{2+} + b$			$lgk_{CoL_2} = lg \frac{\beta_{FeL_2} \cdot k_{FeL_2}}{\beta_{CoL_2}}$
	Fe (II)	Ni(II)	a	b		
298	-10,86	2,44	6,75	- 120,10	-4,99	-19,40
308	-3,45	4,32	3,94	- 67,27	-0,02	-9,93
318	3,13	6,10	1,51	- 21,26	4,44	-1,39

Таблица 4. Оценка энергетических составляющих процесса распада комплекса иона кобальта (II) с бутиловым ксантогенатом калия при I=0

Уравнение	$E_a$ , кДж/моль	lnA	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)				
			298	303	308	313	318
№ 1	855,89	334,04	2670,65	2670,59	2670,53	2670,47	2670,41
№ 2	710,76	267,51	2117,48	2117,42	2117,36	2117,3	2117,24

Из данных таблицы 4 следует, что процесс диссоциации комплекса протекает в диффузионном режиме, следовательно, основополагающей характеристикой является расположение иона металла комплексообразователя и лигандов в пространстве по отношению друг к другу. На основании данных таблиц 3 и 5 был получен ряд кинетической стабильности комплексов ионов переходных металлов с бутиловым ксантогенатом калия:  $CoL_2 > FeL_2 > NiL_2$ . Данный ряд согласуется со значениями энтропии гидратации катионов металлов в водном растворе, что подтверждает преобладающее влияние стерического фактора [9].

#### Заключение

Таким образом, рассчитаны константы скорости процессов диссоциации комплексов ионов меди (II) и металлов подгруппы железа с калий бутиловым ксантогенатом. Показано, что для ионов меди (II) реализуется второй порядок при образовании ксантогенатных комплексов, первый – для процесса их диссоциации. В случае ионов металлов первого переходного ряда реакции образования и распада комплексов протекают по первому порядку. На основании температурной зависимости констант скорости рассчитаны энергия активации, энтропия активации процессов распада комплексов ионов металлов. Установлен режим протекания реакций, для комплексов ионов меди (II) преобладает кинетический, который обусловлен внутримолекулярным окислением лиганда и восстановлением иона меди (II). Для комплексов ионов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) имеет место диффузионный режим. Выявлена корреляция изменений энергии активации процесса диссоциации комплексов ионов металлов триады железа и энтропии гидратации катионов металлов комплексообразователей в растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1984. -225 с.
2. Амерханова Ш. К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика. Караганда: Изд-во «Профобразование», 2002. – 124 с.
3. Журинов М. Ж., Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М. Использование электрофлотации для очистки сточных вод // Известия НАН РК. Сер. Хим.- 2011.- №5.- С. 42-47.
4. Флотационные реагенты. Механизм действия, физико-химические свойства, методы исследования и анализа/ Под ред. Кремера В. А. М.: Недра, 1974.-228с.

5. Воскресенская О. О., Скорик Н. А. Термодинамические и кинетические аспекты образования и редокс-распада комплексов церия (IV) с рядом гидроксилсодержащих органических лигандов.- Томск: Изд-во НТЛ, 2011.- 220 с.
6. Краснов К. С., Воробьев Н. К., Годнев И. Н. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2 Электрохимия. Химическая кинетика и катализ.- М.: Высш. шк., 2001.- 319 с.
7. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов. – М.: Химия, 2001 – 472с.
8. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М.: Химия, 1975.- 536 с.
9. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов.- М.: Высш.школа, 1982.- 320 с.

*Әмірханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Шляпов Р.М.*

#### АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАРДЫҢ КСАНТОГЕНАТТЫ КЕШЕНДЕРІНІҢ ДИССОЦИАЦИЯЛАНУ ҮРДІСТЕРІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІ

Мыс (II), темір (II), никель (II) ксантогенатты кешендері диссоциациясының жылдамдық константалары анықталды. Мыстың (II) ксантогенатты кешендерінің тотығу-тотықсыздану ыдырауының физика-химиялық параметрлерінің бағалануы жүргізілді. d-металдар иондарының кешендері деструкциясының белсендену энергиясы, белсендену энтропиясы сияқты кинетикалық сипаттамалары есептелді.

*Amerkhanova SH.K., Zhurinov M.ZK, Shlyapov R.M.*

#### KINETIC PARAMETERS OF DISSOCIATE PROCESSES OF XANTHATE COMPLEXES OF TRANSITION METALS

The rate constants of dissociation of xanthate complexes of copper (II), iron (II), nickel (II) were determined. Firstly the estimation of physical-chemical parameters of the redox decomposition processes of xanthate complexes of copper (II) were carried out. The kinetic characteristics of decomposition of complexes of d-metals ions such as activation energy, entropy of activation were calculated.

Ә.Б. БАЕШОВ, Д.Ә. ӘБІЖАНОВА, А.Е. ҚОҢЫРБАЕВ,  
А.Қ. БАЕШОВА, М.Ж. ЖҰРЫНОВ

## АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТЕМІР ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ СУЛЬФАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ ЕРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты», АҚ Алматы

*Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған темірдің аммоний сульфаты ерітіндісіндегі еру мүмкіншіліктері алғаш рет зерттелді. Темірдің еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, электролит концентрациясының, электролиз ұзақтығының, электролит температурасының әсерлері қарастырылды. Жүргізілген зерттеулер негізінде Мор тұзын синтездеу әдісі ұсынылды.*

Мор тұзы табиғатта "морит" минаралы түрінде танылған. Мор тұзы екі валентті темірдің және аммонийдің күкірт қышқылды бейорганикалық қосылысы болып табылады. Мор тұзы – көгілдір-жасыл моноклинді кристалдар. Ауада тұрақты, суда ерігіш. Мор тұзын алу үшін  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  және  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  тұздарының ерітінділерін 60-70 °С дейін қыздырып қышқылды ортада бір-бірімен араластырады. Түзілген монокристалды сүзіп бөліп алып кептіреді [1].

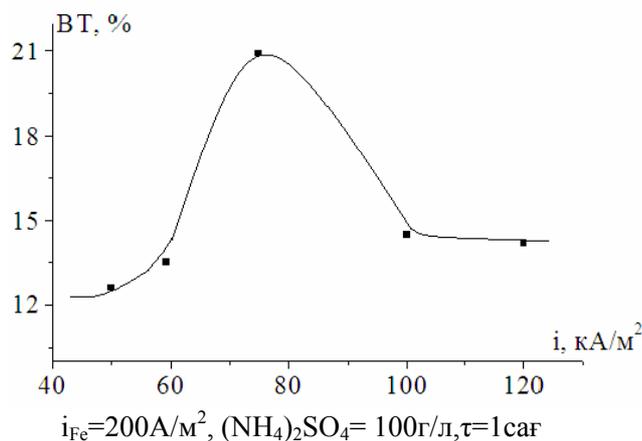
Бұрын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен электродтарды поляризациялағанда, бағытталған электрохимиялық үрдістер жүре алмайды деген пікір қалыптасқан болатын. Себебі ток синусоидалы симметриялы пішінмен, электрохимиялық тізбектен анод және катод бағытында бірдей жылдамдықпен өтеді деп есептелініп келді. Бірақ соңғы жылдардағы зерттеулер нәтижелерінен, белгілі бір жағдайда, кейбір электрохимиялық реакциялардың айнымалы ток қатысында жоғарғы жылдамдықпен бағыттау арқылы қажетті өнімдерді алуға болатындығына көз жеткізілді [2].

Осыған орай электрохимиялық үрдістерді қарқындыландыру мақсатында айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі жүретін электродтық үрдістерді зерттеудің маңызы зор.

Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі металдардың электрохимиялық қасиеттері бірқатар әдебиеттерде қарастырылған [2-7]. Бұл зерттеулер айнымалы токтың металдардың еруіне мардымды әсер ететінін көрсетті. Мысалы, тұрақты токпен поляризациялағанда пассивтелу үрдісіне байланысты еруі қиын кейбір металдардың (Pt, Cr, Mn, Ni, Ti және т.б.) анодтық еруі осы айнымалы ток кезінде жеңілдейтіні белгілі.

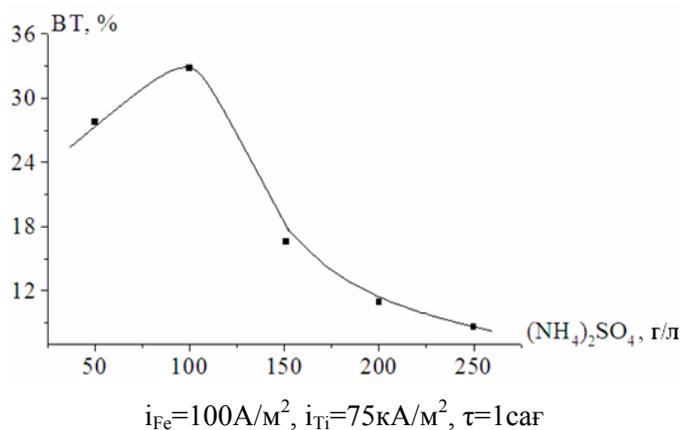
Мор тұзы медицинаның фармацевтика саласында кеңінен қолданылады. Егер организмге темір жетіспегенде уробилинді анықтағанда, ол белсенді көмекші болып табылады. Сонымен қатар ол ғылыми-зерттеу жұмыстарында талдау жасау кезінде тотықсыздандырғыш ретінде де кеңінен қолданыс тауып жүр.

Мор тұзын электрохимиялық жолмен алу мақсатында жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған темірдің, аммоний сульфаты және күкірт қышқылы ерітінділерінде еруінің ток бойынша шығымына әртүрлі электрохимиялық негізгі параметрлердің әсерлері қарастырылды: айнымалы ток тығыздығы, электролит концентрациясы, электролиз ұзақтығы, электролит температурасы. Алғашқы жүргізілген эксперименттерімізде айнымалы токпен поляризацияланған екі темір электродының еруінің ток бойынша шығымына аммоний сульфатының әсері қарастырылды. Электролиз кезінде электрод еруінің ток бойынша шығымы 2,3% аспайтындығы анықталды. Ал электродтың бірін титан электродына ауыстырғанда темірдің еруі едәуір өсетіні анықталды. Темір-титан электродын айнымалы өндірістік токпен поляризациялағанда, титан электродындағы ток тығыздығының темірдің еруінің ток бойынша шығымына әсері 1-суретте көрсетілген.

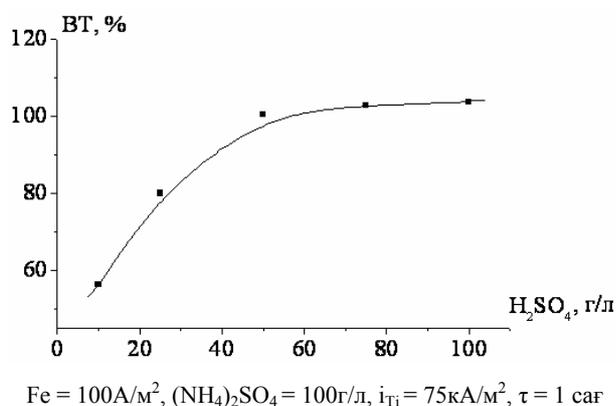


**1-сурет.** Титан электродындағы ток тығыздығының темір электроды еруінің ток бойынша шығымына әсері

Сонымен қатар айнымалы токпен поляризацияланған темір еруінің ток бойынша шығымына аммоний сульфаты концентрациясының әсері қарастырылды. Электродит концентрациясы артқан сайын темір еруінің ток бойынша шығымы алғашқыда аздап өсіп, содан кейін азаятыны анықталды (2-сурет). Бұл құбылысты аммоний сульфаты концентрациясы артқан сайын, электрод бетінде түзілген темір(II) гидроксиді қабықшасының түзілуіне байланысты деп түсіндіруге болады.



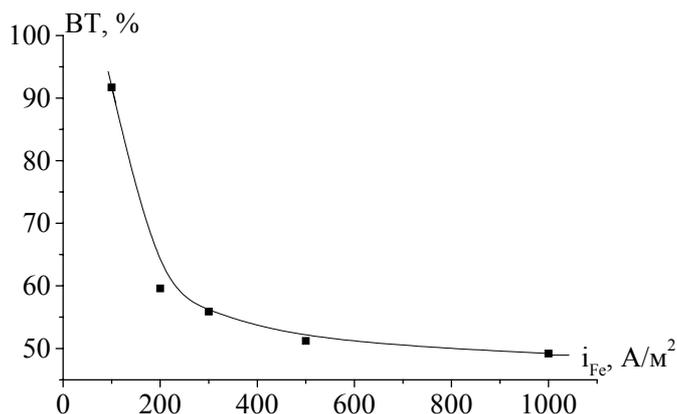
**2-сурет.** Темір еруінің ток бойынша шығымына аммоний сульфаты концентрациясының әсері



**3-сурет.** Темірдің еруінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері

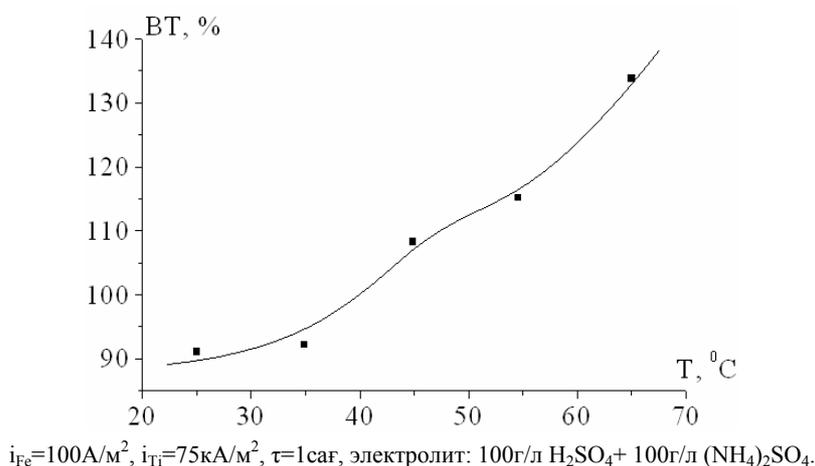
Темірдің еруін жоғарылату мақсатында, зерттеліп отырған электролитке күкірт қышқылын қосқанымызда, темір еруінің ток бойынша шығымының күрт өсетіндігі анықталды, бұл құбылыс темірдің күкірт қышқылында химиялық еритіндігімен байланысты (3-сурет).

Әдетте электродта жүретін электрохимиялық реакциялардың бағыты мен жылдамдығына әсер ететін факторлардың бірі– электродтағы ток тығыздығы. Сол себепті темір электродындағы ток тығыздықтарының 100–1000 А/м<sup>2</sup> аралығында өзгеруінің электролиз процестеріне әсері жан-жақты зерттелді. Ток тығыздығы артқан сайын, темір еруінің ток бойынша шығымынан азаятыны анықталды (4-сурет). Бұл ток тығыздығы жоғарылаған кезде, электрод бетінде түзілетін тотық құрамының өзгеруіне байланысты болады деп түсіндіруге болады.



$i_{Ti} = 75 \text{ кА/м}^2$ ,  $\tau = 1 \text{ сағ}$ , электролит: 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
**4-сурет.** Күкірт қышқылы қатысында аммоний сульфаты ерітіндісінде темірдің еруінің ток бойынша шығымына айнымалы ток тығыздығының әсері

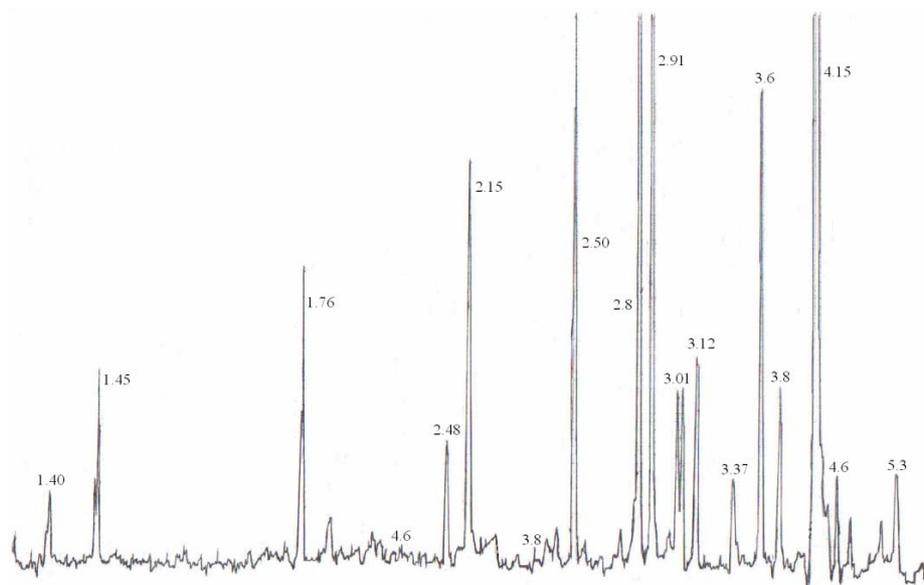
Осы тәжірибелердегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролит температурасының темір электроды еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелді (5-сурет). Температура көтерілген сайын, темір еруінің ток бойынша шығымы едәуір артатыны анықталды.



$i_{Fe} = 100 \text{ А/м}^2$ ,  $i_{Ti} = 75 \text{ кА/м}^2$ ,  $\tau = 1 \text{ сағ}$ , электролит: 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

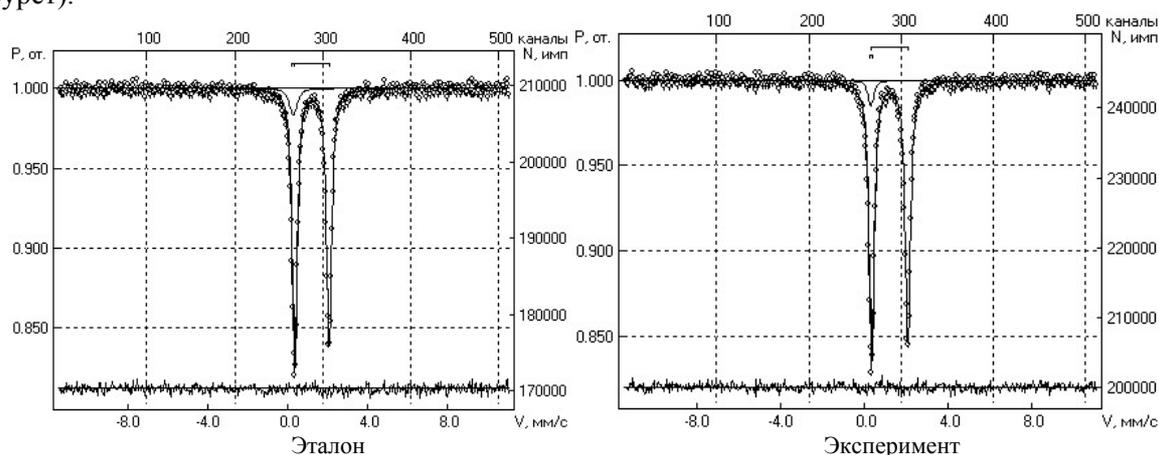
**5-сурет.** Айнымалы токпен поляризацияланған темірдің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері

Алдын ала жүргізілген эксперименттер, темір электродын күкірт қышқылында ерітіп, темір(II) сульфатын алып, содан кейін оған аммоний сульфатын қосқанда, көгілдір-жасыл түсті моноклинді кристалдар түзілетінін көрсетті. Түзілген кристалдардың рентгенді фазалық талдауын ДРОН-4-07 дифрактометрі арқылы анықтағанымызда (6-сурет), дифрактограммада 5.3, 4.6, 4.15, 3.8, 3.6, 3.37, 3.12, 3.01, 2.8, 2.50, 2.15, 2.01, 1,76 Å мәндерінде пиктердің пайда болып,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  қосылысының түзілетіндігін көрсетеді.



6-сурет. Мор тұзының рентгенограммасы

Сонымен қатар эксперимент нәтижесінде түзілген кристалдарды эталонмен салыстыра отырып, МессБауэр спектрометрінде анықтағанмызда да Мор тұзының түзілгенін көрсетті (7-сурет).



7-сурет. МессБауэр спектрометрінде түсірілген спектрлер

Зерттеулер нәтижелері айнымалы токпен поляризациялағанда металдардың еру үдерісі қарқынды жүретінін көрсетті. Айнымалы токпен поляризацияланғанда металдар екі валентті иондар түзе ереді.

Қорыта айтқанда, эксперимент нәтижелерінің негізінде, аммоний сульфаты ерітіндісінде күкірт қышқылының қатысында айнымалы токпен поляризациялау кезінде темір электродының еру жағдайлары алғаш рет зерттелді. Темір еруінің ток бойынша шығымына әртүрлі параметрлердің әсері жан-жақты қарастырылды. Мор тұзын синтездеу әдісі ұсынылды.

#### ӘДЕБИЕТТЕР

1. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества, М., Химия, 1974. С. 341.
2. Башов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2011. №2. С. 3-23.
3. Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока // Коррозия металлов и сплавов / Сб. материал.по черн. и цв. металлургии. – М.: ГНТИ, 1963. – С. 222-241.
4. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
5. Башов А.Б. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 108 с.

6. Кошелев А., Григорьева Э.П. и др. Влияние переменного тока на коррозионную стойкость платины // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. – Новочеркасск, 1969. – Т. 211. – С. 79-84.

7. Баешов А., Галиева А., Андамасов А. Исследование электрорастворения железных электродов при поляризации переменным током // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, 1993. – № 5. – С. 96.

#### REFERENCES

1. Karyakin UY.V., Angelov I.I. *Moskva, Izdatelstvo "Chemistry"*, **1974**, 341 (in Russ).
2. Baeshov A. *Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tehnologii*, **2011**, №2, 3-23 (in Russ).
3. Michailovskii. M.: *GNTI*, **1963**, 222-241 (in Russ).
4. SHulgin L. P. L.: *Nauka*, **1974**, 70 (in Russ).
5. Baeshov A. B. – *Alma-Ata: Nauka*, **1990**, 108 (in Russ).
6. Koshelev A. Grigoreva E. *Tr. Novocherkasskogopolitechn. Inst. im. S. Ordzhonikidze. Novocherkassk*, **1969**, 211, 79-84 (in Russ).
7. Baeshov A., Galieva A., Andamasov. A. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya, Almaty*, **1993**, №5,96 (in Russ).

*Баешов А.Б., Абижанова Д.А., Конурбаев А.Е., Баешова А.К., Журинов М.Ж.*

#### РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы

Впервые исследовано электрохимическое поведение железа в растворе сульфата аммония при поляризации промышленным переменным током. Исследовано влияние различных параметров на выход по току растворения железа: плотности тока на железном и титановом электродах, концентрации электролита, продолжительности электролиза, температуры электролита. На основании проведенных исследований предложено синтезирование соли Мора.

*Bayeshov A.B., Abizhanov A.D.A., Konurbaev A.E., Bayeshov A.K., Zhurinov M.ZH.*

#### THE IRON DISSOLUTION IN SOLUTION OF AMMONIUM SULFATE FROM POLARIZATION CURRENT

The investigated electrochemical behavior of iron in solution of ammonium sulfate from polarization current. The influence various parameters of current efficiency of iron dissolution: the current density on iron and titanium electrodes, concentration and temperature of electrolyte. On basis the result we suggested synthesis of Mohr's salt.

УДК 541.13

Ә.Б. БАЕШОВ, Д.Ә. ӘБІЖАНОВА, Н.С. ИВАНОВ,  
Б.Ю. НӨГЕРБЕКОВ, З.Қ. АСАБАЕВА

## ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА КАТОДТЫ ИМПУЛЬСТІ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАН ЭЛЕКТРОДЫНДА СЕЛЕНИТ ИОНДАРЫНЫҢ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты», АҚ, Алматы

*Импульсты токпен поляризацияланған титан электродында Se (IV) иондарының катодты тотықсыздануы күкірт қышқылы ерітіндісінде жүргізілді. Бұл кезде элементті селен ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электрохимиялық негізгі параметрлердің әсері қарастырылды: ток тығыздығы, күкірт қышқылы мен селенді қышқылы концентрациясы, электролит температурасы. 20°C кезінде селеннің аморфты, ал 90°C кезінде – кристалдық түрлендірулер түзілетіні белгілі болды.*

Селен және оның қосылыстарын қолдану олардың жартылай өткізгіштік қасиеттеріне негізделген. Сондықтан өндірілетін селен мөлшерінің жартысынан көбі, электронды техника өндірістерінде қолданылады. Айта кететін болсақ, бұл элемент белгілі болғаннан кейін жүз жылдай өнеркәсіпте қолданыс таба алмай келген [1].

Қазіргі таңда сулы ортада жүретін химиялық үдерістер – металлургия және химия технологияларында кеңінен қолданылуда. Халькогендер технологиясында – селен, теллур, күкірт және олардың қосылыстарының гидрохимиялық тотығу-тотықсыздану үдерістерін зерттеу маңызды орын алып келеді.

Сирек кездесетін халькоген болып табылатын – селен химиясы, бір жарым ғасырдан бері зерттеушілердің назарын өзіне аударып келеді. Өйткені, селен мен оның қосылыстары өзінің жартылай өткізгіштік қасиеттеріне орай, телерадиоэлектроника өнеркәсібінде, есептеу мен ғарыштық техникада және басқа маңызды салаларда кең қолданыс тауып келеді.

Селен және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін көптеген ғалымдар жүйелі түрде зерттеп келеді [1, 2]. Селенді электрохимиялық жолмен алуға, XIX ғасырда-ақ (1829 ж.) алғашқы талаптанған ғалымдар – Магнус, кейінірек Бертолет болды. Мұнан кейінгі ғылыми жұмыстар тек XX ғасырдың басында ғана жүргізіле бастады.

Мюллердің көрсетуі бойынша, селенит иондары төмендегі реакция бойынша катодта тотықсызданады және анодта тотыға алады [3]:



Қышқылды ортада Se (IV) иондары және элементті селен селенді сутекке дейін тотықсыздана алады:



Ал түзілген селенді сутек селен (IV) иондарымен әрекеттесіп (диспропорцияланып) элементті селен ұнтақтарын түзе алады:



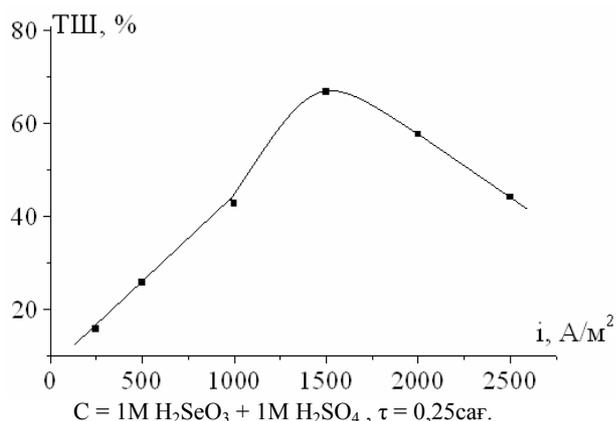
Селеннің әртүрлі аллотропиялық түрлендірулерінің түзілуі, оны электрохимиялық жолмен катодта тотықсыздану кезінде де байқалды. Негізінен селеннің қызыл аморфты немесе сұр гексагональды формаларының түзілуі, бірінші кезекте, температураға тәуелді екендігі анықталды.

Электролиз үрдістері тиімді жүру үшін стационарлы тұрақты токты қолдану әрдайым қолайлы бола бермейді. Осыған орай, соңғы электрохимиялық үрдістер саласындағы ғылыми зерттеу жұмыстарында, металдар, металлоидтар және олардың қосылыстарының электрохимиялық қасиетін стационарлы емес ток қатысында зерттеу үлкен қызығушылық тудырып келеді.

Стационарлы емес электролиздің ерекшелігі – электрохимиялық тізбекте, ерітінділерде, электродта және электрод-электролит қабаттарындағы фазааралық шекарада бағытталған электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына қолайлы жағдай туғыза алатындығы белгілі.

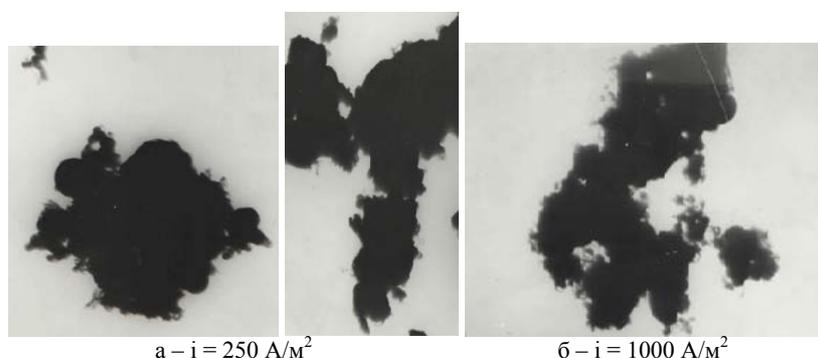
Селен (IV) иондарының катодты тотықсыздануы, катодты импульсті токпен поляризациялау кезінде жүргізілді. Жиілігі 50 Гц импульсті катодты ток электрохимиялық тізбекке тізбектеліп жалғанған диод (Г246) арқылы алынды және ол осциллограф арқылы бақыланып отырылды. Алдымен селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері қарастырылды. Электролиз электрод аралығы бөлінбеген, көлемі 130 мл электролизерда жүргізілді. Катод ретінде титан 5,6 (см<sup>2</sup>), ал анод ретінде платина (1см<sup>2</sup>) электродтары қолданылды. Негізгі зерттеулерде электролит ретінде 1М селенді және 1М күкірт қышқылдарының аралас ерітіндісі қолданылды. Электролизден кейінгі алынған ұнтақ центрифуга арқылы толығымен бөліп алынды да, дистилденген сумен шайылды, содан кейін ғана кептірілді.

1-суретте көрініп тұрғандай, селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымы алдымен өсіп, содан кейін төмендейді. Бұл құбылысты, жоғары ток тығыздығында поляризацияланған электродта түзілетін селеннің жартылай өтгізгіштік қасиеті мен катод жартылай периодында сутегі иондарының бөліну реакциясы үлесінің артуымен түсіндіруге болады:



1-сурет. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері

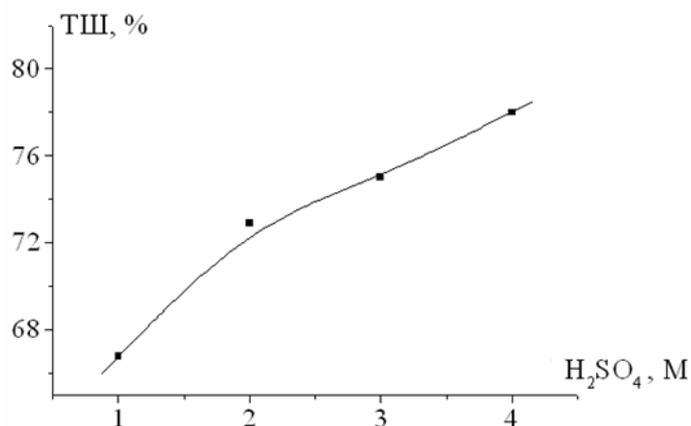
2-суретте 250 А/м<sup>2</sup> және 1000 А/м<sup>2</sup> ток тығыздығында алынған селен ұнтақтарының микросуреттері көрсетілген.



2-сурет. Селен ұнтақтарының микросуреттері (3200-ге үлкейтілген)

Үлгілер мөлшерлері  $i = 250 \text{ A/m}^2$  болған кезде 30 нм-ден 100 нм-ге дейін, ал  $i = 1000 \text{ A/m}^2$  кезде 30-50 нм-ден 200 нм-ге дейінгі мөлшерлерге ие олар тығыз дөңгелек формалы тығыз агрегаттардан тұрады.

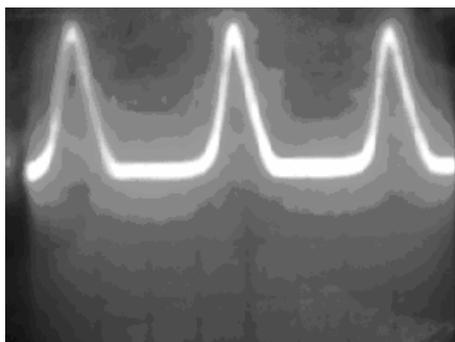
Сонымен қатар селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электролит концентрациясының әсері қарастырылды. Алдымен күкірт қышқылының әсері зерттелді. 3 – суретте көрініп тұрғандай, күкірт қышқылының концентрациясы өскен сайын селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымы өседі.



$$C = 1 \text{ M H}_2\text{SeO}_3, i = 1500 \text{ A/m}^2, \tau = 0,25 \text{ с.а.г.}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

**3-сурет.** Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері

Содан кейін селен қышқылы концентрациясының әсері қарастырылды. 1- кестеде көрініп тұрғандай, селен қышқылы концентрациясы өскен сайын ток бойынша шығым төмендейді, ал 4M  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  кезінде үдеріс тоқтап, кернеудің күрт өсуі байқалады. Бұл құбылысты былай түсіндіруге болады. Жоғары концентрацияда титан электродының беті диэлектрик болып табылатын селен қабатымен қапталады да, осыған байланысты электрохимиялық тізбекте токтың өтуі тоқталады. Сол себепті электролиз үдерісі тоқтайды. 4-суретте электролиз кезіндегі электрохимиялық тізбектен өтіп жатқан импульсті ток осциллограммасы көрсетілген.



$$C = 1 \text{ M H}_2\text{SeO}_3 + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4, i = 1500 \text{ A/m}^2, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

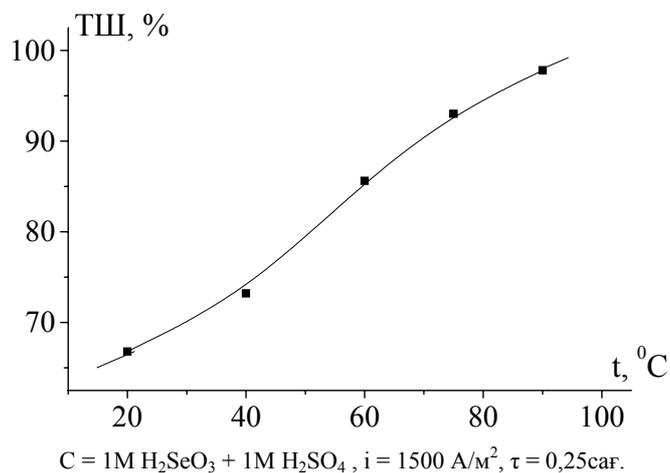
**4- сурет.** Электролиз кезіндегі электрохимиялық тізбектен өткен импульсті ток осциллограммасы

1-кесте. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына селен қышқылы концентрациясының әсері:  
 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4, i = 1500 \text{ A/m}^2, \tau = 0,25 \text{ с.а.г.}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

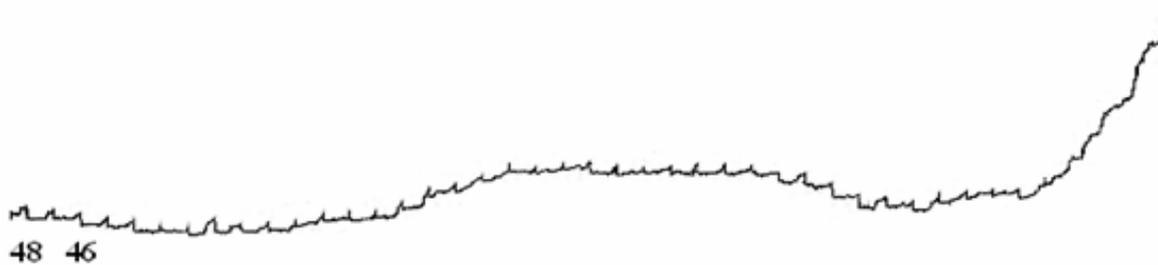
$C(\text{H}_2\text{SeO}_3)$ , M	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
BT, %	66,8	63,2	60,2	45,1	37,0	0,0

Осы тәжірибелердегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролит температурасының әсерін зерттедік. 5-суретте көрініп тұрғандай, электролит температурасының жоғарылауымен

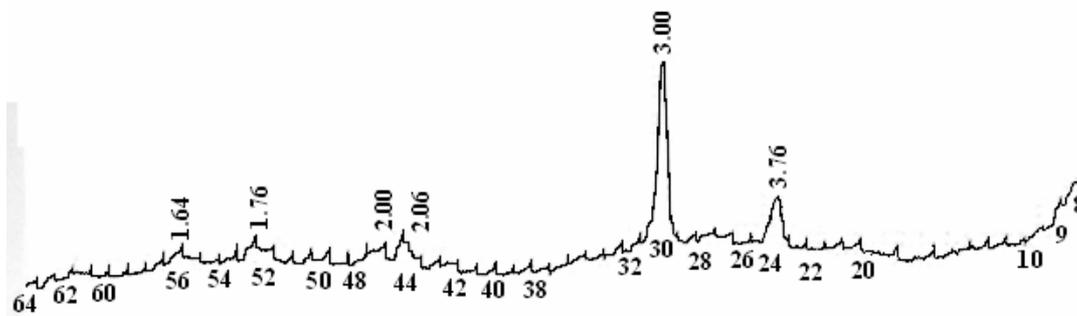
селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымының жоғарылайтындығы анықталды. Демек катодты импульсті токпен поляризацияланған кезде селен ұнтақтарының түзілуіне, ерітінді температурасы елеулі әсер етеді. Температура 20°C мен 75°C аралығында селеннің қызыл аморфты ұнтағы, ал 90°C кезінде селеннің кристалды ұнтақтарының түзілетіні анықталды. Алынған ұнтақтар рентгендік-фазалық талдауға берілді. Рентгендік-фазалық талдау ДРОН – 4 – 0.7 дифрактометрінде жүргізілді. Американдық картотека ASTM эталонымен салыстырыла жасалынды. Селен ұнтақтарының рентгенограммасы 6 және 7-суреттерде көрсетілген.



5-сурет. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері



6-сурет. Катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында температура 20°C кезінде алынған селен ұнтақтарының рентгенограммасы



7-сурет. Электролит температурасы 90°C кезінде алынған селен ұнтақтарының рентгенограммасы

Қорыта айтқанда, зерттеулер нәтижелері, қышқыл ортада катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында селен ұнтақтарының түзілуі қарқынды жүретінін көрсетті. Түзілген селеннің түрлендіруіне температураның әсер ететіндігі анықталды. Температура 20°C кезінде аморфты, ал 90°C кезінде селен ұнтақтарының кристалдық түрлендіруінің түзілетіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

1. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука, 1989. 170 с.
2. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. 2-е изд., перераб.и доп. –М.: Металлургия , 1968. -339 с.
3. Козырева Т.А, Грейвер Т.Н. К электрохимическому выделению селена из карбонатных растворов (Анодный процесс) // Журнал прикладной химии. Том LV. 1982. №9. С. 1999.

REFERENCES

1. Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. Alma-Ata: Nauka, **1989**. -170p. (in Russ).
2. Kudryavtsev A.A. Chemistry and Technology of selenium and tellurium. 2-nd ed., redesigned and enlarged. -M.: Metallurgy, **1968**. -339 p. (in Russ).
3. Kozyreva. T.A., Greiver T.N. By the electrochemical separation of selenium from the carbonate solution (anodic process). Journal of Applied Chemistry. Volume LV, № 9, **1982**, p. 1999. (in Russ).

*Баешов А.Б., Абижанова Д.А., Иванов Н.С., Ногербеков Б.Ю., Асабаева З.К.*

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНИТ ИОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ  
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы

Исследовано восстановление Se (IV) в сернокислом растворе при поляризации катодным импульсным током. Показано, что на титановом электроде образуются дисперсные порошки селена. Исследовано влияние основных электрохимических параметров на выход по току формирования порошков селена: плотности тока, концентрации серной и селенистой кислот, температуры электролита. Установлено, что при 20°C формируется аморфный селеновый порошок, а при 90°C – кристаллическая модификация селена.

*Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Ivanov N.S., Nogerbekov B.UY., Asabaeva Z.K.*

RECOVERY SELENIUM IONS ON THE TITANIUM ELECTRODE POLARIZATION  
CATHODE PULSE CURRENT IN AN ACIDIC MEDIUM

«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty

The reduction of Se (IV) in the polarization of the cathode pulse current in sulfuric acid solution. It is shown that the electrode is formed on the titanium dispersion powders of selenium. The effect of various parameters on the formation of the current output of selenium powder: the current density, concentration of sulfuric and selenious acids, the temperature of the electrolyte. Found that at 20 °C is formed by an amorphous selenium powder, and at 90 °C the crystalline modification of selenium.

Л.Р.САСЫКОВА<sup>1</sup>, А.С.ЖУМАКАНОВА<sup>1</sup>, А.Т.МАСЕНОВА<sup>1</sup>,  
Ш.А.ГИЛЬМУНДИНОВ<sup>1</sup>, Д.Ш.КАСЕНОВА<sup>1</sup>, Г.Н.ШАРИФКАНОВА<sup>2</sup>,  
Р.К.ИБРАШЕВА<sup>2</sup>, К.РАХМЕТОВА, А.АДАЙ<sup>1</sup>, Т.М.БЕКIROVA<sup>1</sup>

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРИСАДОК

<sup>1</sup>АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»,

<sup>2</sup>Алматинский технологический институт

*Разработан каталитический метод синтеза диизопропилового эфира – октаноповышающего компонента присадок- из изо-пропанола. Предлагаемые составы катализаторов на металлических блочных носителях позволяют получать продукт с выходом до 60-65% в мягких условиях.*

Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания требует использования разнообразных присадок к моторному топливу. В последние годы за рубежом на рынок выпущен огромный ассортимент присадок, а также депрессоров, диспергаторов и т.д. Присадки используют в двух основных случаях:

1. При изготовлении топлив – для получения продукта, удовлетворяющего требованиям стандартов;

2. При использовании стандартных топлив – для улучшения их эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик.

Присадка не должна ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства бензина и быть полностью совместимой с другими присадками. На территории СНГ к настоящему времени налажено производство альтернативных антидетонаторов и цетанповышающих присадок в объеме, удовлетворяющем современный транспортный парк. Добавки на основе ароматических аминов являются хорошими октаноповышающими компонентами автомобильных бензинов. Однако из-за склонности к образованию смол, органических осадков и отложений в системе подачи топлива эти добавки могут быть введены в состав бензина в ограниченном количестве. В качестве октаноповышающих компонентов автомобильных бензинов также известны и широко используются оксигенаты – кислородсодержащие соединения: низкомолекулярные спирты, простые эфиры и их смеси. Наиболее эффективные кислородсодержащие добавки в «реформулированные» бензины-простые эфиры, содержащие 5-6 атомов углерода, например метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ) (Таблица 1). Эти соединения отличают высокое октановое число (дорожное ОЧ 102 – 110), хорошая растворимость в бензине и низкая растворимость в воде (1-4 масс.%), умеренное значение температуры кипения и упругости паров, а также снижение токсичности выхлопных газов автомобилей.

Таблица 1. Свойства простых эфиров C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Дорожное октановое число	110	109	102	105
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	746	746	775	750
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7	15,7
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Упругость паров, кПа	56	28	21	35

Целью настоящего исследования являлась разработка каталитического метода синтеза октаноповышающего компонента присадок – диизопропилового эфира (ДИПЭ).

Диизопропиловый эфир (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O) (изопропиловый эфир, 2-изопропоксипропан) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — простой алифатический эфир. Это бесцветная подвижная жидкость с характерным

эфирным запахом, молекулярная масса – 102,189, температура кипения – 68,5 °С, температура плавления – (-86,2)°С, плотность при н.у. – 0,7244 г/см<sup>3</sup>, при н.у. растворяется в воде 0,94 %, смешивается с органическими растворителями, с водой образует азеотропную смесь. ДИПЭ можно получить непосредственно из пропилена и воды в присутствии серной кислоты или дегидратацией изопропилового спирта серной кислотой. ДИПЭ, обладая похожими эксплуатационными свойствами с остальными эфирами, получаемыми реакцией этерификации изоолефинов метанолом (этанолом для ЭТБЭ), выгодно отличается от других эфиров гораздо большей доступностью олефинового сырья. Ресурсы пропилена в несколько раз превышают ресурсы изобутилена и изоамиленов. Помимо олефинов каталитического крекинга, есть возможность использовать пропилен из процессов пиролиза, отходы производства ацетона и изо-пропанола. Таким образом, ДИПЭ можно получать практически на любом нефтеперерабатывающем заводе, независимо от внешних источников низших спиртов, вместо которых используется вода. ДИПЭ – перспективный заменитель МТБЭ, отличающийся от него нетоксичностью, меньшей летучестью и более низкой стоимостью производства.

Для синтеза ДИПЭ в настоящей работе были использованы катализаторы на основе металлических блочных носителей. Для приготовления металлического блочного носителя нарезалась жаростойкая фольга толщиной 50 мкм расчетной длины и ширины. Затем фольга подвергалась гофрированию. Для устранения загрязнения с поверхности холоднокатаной фольги проводилось ее обезжиривание чистым бензином, затем носитель промывался этиловым спиртом и дистиллированной водой. Для удаления оставшейся воды из каналов блока, способствующей образованию на поверхности фольги гидроксидов железа, блоки устанавливались в вертикальном положении в сушильный шкаф и просушивались в течение 2-х часов при температуре 473 К. На приготовленные блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель. Вторичный носитель представляет собой суспензию, в состав которой входят соли алюминия и различных металлов. Избыток суспензии из каналов удалялся центрифугированием, где происходило отделение избытка суспензии из каналов блока и ее равномерное распределение по поверхности. Сушка блоков после центрифугирования проводилась в сушильном шкафу при температуре 473-523 К в течение 1 ч. Просушенные блоки с нанесенным вторичным носителем прокаливались в электрической печи при температуре 873-923 К в течение 2-х часов. При прокалке происходило разложение солей алюминия и активных металлов и стабилизировалась структура вторичного носителя. После этого проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Блоки погружали в раствор солей активного металла, слегка встряхивали от избыточного раствора между каналами блоков, затем просушивали при 423 К в течение 2-х часов в сушильном шкафу, после чего блоки прокаливали в электрической печи при температуре 873 К в течение 2-х часов. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей.



Рис. 1. Металлические блочные катализаторы

По описанной выше методике были приготовлены катализаторы на основе оксида алюминия, оксида алюминия и цеолитов (или оксида кремния), промотированных оксидами металлов.

Для приготовления цеолитсодержащих каталитических композиций было проведено деалюминирование исходных синтетических цеолитов. С целью увеличения экстракции алюминия

из цеолитов чередовали термическую и кислотную обработки. Термообработка цеолитов проводилась нагреванием образцов муфельной печи при 500-550 °С в течение 6-8 часов. Деалюминирование проводилось для изменения соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  с целью стабилизации гидроксильных групп и повышения кислотности цеолитов. Выявлено, что удельная поверхность синтезированных катализаторов на основе блочных металлических носителей составляет по БЭТ 250-320 м<sup>2</sup>/г.

Реакция превращения изопропилового спирта в диизопропиловый эфир (ДИПЭ) проводилась при атмосферном давлении в проточной установке на блочном металлическом катализаторе, который размещается в кварцевом реакторе. Реактор с внутренним диаметром 10 мм обогревался электрической печью. Температуру в реакторе варьировали в интервале от 200 до 400°С. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов при помощи кранов тонкой регулировки. Для предотвращения взрывоопасности в систему подавали инертный газ (аргон). Объем металлического блочного катализатора составлял 3 мл.

Активность катализаторов определяли по величине конверсии изо-пропанола и выхода ДИПЭ. Хроматографический анализ исходных соединений и продуктов их превращения проводился на хроматографах Кристалл 2000М и «Хром-5». Общее время анализа 15-20 мин.

Каталитические превращения изопропилового спирта исследовали на катализаторах различной кислотности. Реакцию проводили в интервале температур 150-300°С. Обнаружено, что нет необходимости увеличивать температуру реакции выше 300°С, так как селективность катализатора и выход ДИПЭ снижается за счет образования пропилена. Активность катализаторов определяли по степени превращения изо-пропанола, а селективность – по концентрации ДИПЭ в продукте. Полученные данные представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Видно, что с ростом кислотности носителя при превращении изо-пропанола активность катализатора заметно увеличивается, а селективность по ДИПЭ незначительно снижается.

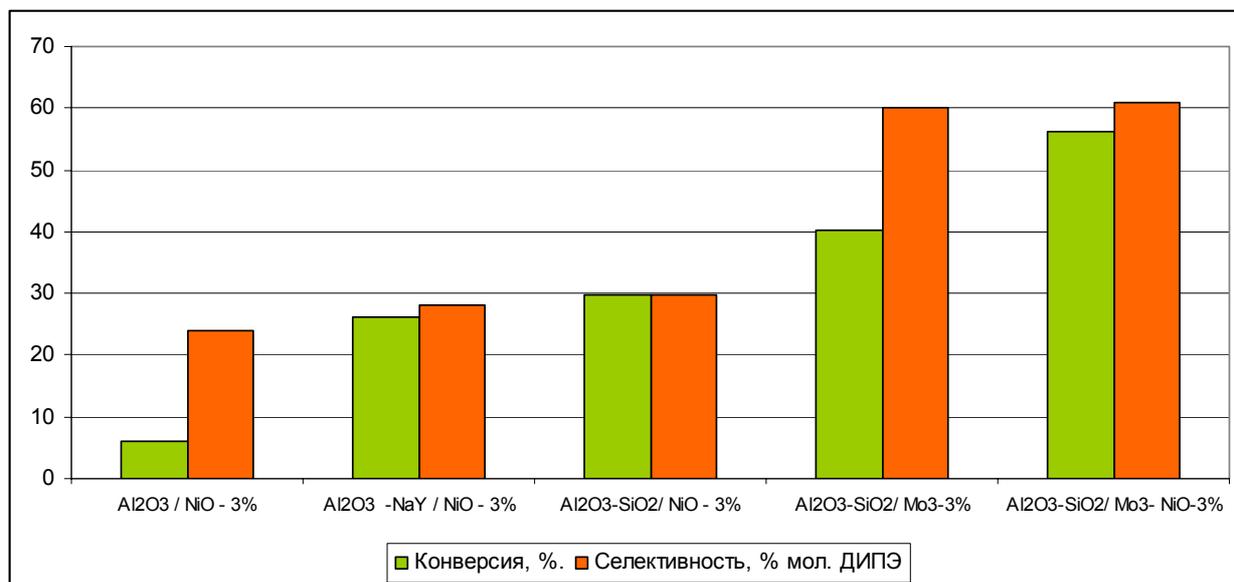


Рис. 2. Зависимость активности и селективности катализаторов от их состава

Таблица 2. Влияние состава катализатора на активность и селективность в реакции конденсации изопропанола в ДИПЭ при 200°С

Катализатор	Конверсия, %.	Селективность, % мол.
		ДИПЭ
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NiO	6,2	24,0
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NaY / NiO	26,3	28,2
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> / NiO	29,8	29,7
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> / Mo <sub>3</sub>	40,1	60,0
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> / Mo <sub>3</sub> - NiO	56,2	60,8

Обнаружено, что добавление оксида молибдена в носитель значительно повышает активность катализаторов. Оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ в условиях эксперимента – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. На катализаторах состава 3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO и 3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaY/NiO образуется сажа и активность катализатора снижается. Оптимальной температурой для выхода ДИПЭ 68,3% является 300°C.

Таким образом, изучена реакция превращения изо-пропанола в ДИПЭ при атмосферном давлении, разработаны и приготовлены катализаторы на металлических блочных носителях с сотовой структурой каналов, позволяющие синтезировать ДИПЭ при температуре опыта не превышающей 300°C до 60-65%.

*Сасыкова Л.Р., Жұмақанова А.С., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А.,  
Қасенова Д.Ш., Шарифқанова Г.Н., Ибрашева Р.К., Рахметова К., Адай А., Бекирова Т.М.*

#### ПРИСАДКАЛАР СИНТЕЗИНЕ АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАР ЖАСАУ

Октан санын көбейтетін присадкалардың компоненттері болып табылатын – диизопропил эфирін изо-пропанолдан алудың катализдік әдісі жасалды. Металды блокты тасымалдағыштардағы катализатордың ұсынылып отырған құрамы жұмсақ жағдайда 60-65%-ға дейінгі шығыммен өнім алуға мүмкіндік береді.

*Sassykova L.R., Zhumakanova A.S., Massenova A.T., Gil'Mundinov Sh.A.,  
Kassenova D.Sh., Shariphkanova G.N., Ibrasheva R.K., Aday A., Rahmetova K., Bekirova T.M.*

#### WORKING OUT OF CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF ADDITIVES

A catalytic method of diisopropyl aether as component of dopant for raising of octane number from iso-propanol was developed. The offered composites of catalysts on metal block carriers allow to obtain a product in soft conditions to 60-65 %.

Б.К. КАСЕНОВ\*, Е.С. МУСТАФИН\*\*,  
Ш.Б. КАСЕНОВА\*, Ж.И. САГИНТАЕВА\*, С.Ж. ДАВРЕНБЕКОВ\*,  
А.Ж. АБИЛЬДАЕВА\*, С.М. СЕРГАЗИНА\*\*\*

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ ДВОЙНЫХ ФЕРРИТОВ $GdMeFe_2O_5$ (Me – Na, K)

\* ДГП «Химико-металлургический институт» им. Ж. Абишева  
РГП «НЦ КПИМС РК», Республика Казахстан, г. Караганда

\*\* Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда,

\*\*\* Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, г. Кокшетау

*Методом керамической технологии из оксидов гадолиния (III) и железа (III) и карбонатов натрия и калия синтезированы ферриты состава  $GdMeFe_2O_5$  (Me – Na, K). Установлено, что они кристаллизуются в ромбической сингонии со следующими параметрами решетки:  $GdNaFe_2O_5$  –  $a=10,72$ ,  $b=10,91$ ,  $c=15,10\text{Å}$ ,  $V^o=1766,0\text{Å}^3$ ,  $V^o_{\text{эл.яч.}}=110,3\text{Å}^3$ ,  $Z=16$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,59$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,43\pm 0,16\text{г/см}^3$ ;  $GdKFe_2O_5$  –  $a=11,17$ ,  $b=10,90$ ,  $c=15,80\text{Å}$ ,  $V^o=1923,69\text{Å}^3$ ,  $V^o_{\text{эл.яч.}}=120,2\text{Å}^3$ ,  $Z=16$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=5,35$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,23\pm 0,12\text{г/см}^3$ .*

Оксидные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) весьма перспективны для новейших средств информатики, микро- и оптоэлектроники, вычислительной, лазерной и других отраслей техники представляют интерес для микро- и оптоэлектроники, вычислительной, лазерной и других отраслей техники [1]. Первые полупроводниковые материалы, нашедшие применение в промышленности, термочувствительные датчики и первые твердофазные лазеры все они являются оксидами.

Важное место среди этих материалов особая роль принадлежит ферритам, представляющим собой соединения оксида железа (III) с оксидами других металлов, обладающих уникальным сочетанием магнитных, электрических и других свойств.

Анализ литературных данных показывает, что наиболее исследованными из ферритов РЗЭ являются ортоферриты  $RFeO_3$ , которые кристаллизуются в структуре ромбического перовскита и ферриты-гранаты  $R_3Fe_5O_{12}$  [2]. Установлено, что  $RFeO_3$  обладает важными электрическими и магнитными свойствами, которые превосходят аналогичные показатели соответствующих оксидов РЗЭ. Ферритам-гранатам характерны ферромагнитные свойства материалов, которые обладают близкими температурами Кюри [2].

Следует отметить, что нами в литературе не обнаружены сведения о двойных ферритах, где дорогостоящие РЗЭ частично заменяются более дешевыми металлами, такими как щелочные и щелочноземельные. Получение таких ферритов, которые также обладают аналогичными электрическими и магнитными свойствами, являлось бы более экономичным и доступным.

В связи с вышеизложенным, в данной работе приведены результаты синтеза и рентгенографического исследования новых ферритов состава  $GdMeFe_2O_5$ , где Me – Na, K.

Исходными веществами для синтеза ферритов являлись  $Gd_2O_3$  марки «ос.ч.»,  $Fe_2O_3$ , карбонаты натрия и калия квалификации «ч.д.а.». Стехиометрические количества указанных соединений тщательно перемешивались, перетирались и были подвергнуты твердофазному отжигу при 1200-1500° С в течение 20 часов. Для получения равновесного низкотемпературного состояния образовавшихся соединений проведена термообработка при 400° С также в течение 20 часов. Полнота прохождения реакций контролировалась рентгенофазовым анализом продуктов, в однофазных образцах которых отсутствовали дифракционные линии исходных фаз и измерением веса исходных смесей и образовавшихся фаз. Убыль веса в результате реакций соответствует понижению массы смеси, происходящей только за счет выделенного углекислого газа в результате химической реакции.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проводили на установке ДРОН – 2,0 с использованием  $CuK_{\alpha}$  – излучения, отфильтрованного Mn-фильтром. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по шкале сто баллов.

В дальнейшем рентгенограммы исследуемых ферритов были проиндексированы методом гомологии [3]. Гомологом служил искаженный структурный тип перовскита  $Pm\bar{3}m$ .

Пикнометрическую плотность ферритов определяли по методике [4]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Плотность каждого феррита измерялись 4-5 раз и данные усреднялись. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , а также пикнометрических и рентгеновских плотностей показывает достоверность и корректность результатов индексирования.

Ниже в таблице приведены результаты индексирования рентгенограмм исследуемых ферритов.

Таблица. Индексирование рентгенограмм порошков ферритов

$I/I_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5
$\text{GdNaFe}_2\text{O}_5$				
4	4,4404	507	022	513
5	4,2898	543	202	525
2	4,0040	624	212	611
20	3,8479	675	220	686
2	3,6826	737	203	746
18	3,4512	840	130	846
8	3,0212	1096	203	1108
12	2,8321	1247	133	1243
16	2,8053	1271	313	1267
100	2,7278	1344	040	1349
22	2,6810	1391	400	1397
23	2,6336	1442	401	1441
3	2,5419	1548	330	1545
4	2,5101	1587	006	1587
7	2,3006	1889	305	1888
7	2,2649	1949	333	1943
12	2,1940	2077	243	2095
7	2,1336	2197	150	2194
2	2,0838	2303	511	2311
2	2,0139	2465	250	2456
22	1,9373	2664	513	2664
14	1,9171	2721	440	2746
10	1,8890	2802	008	2821
14	1,8753	2843	344	2840
3	1,7857	3136	336	3132
21	1,7189	3384	260	3383
4	1,6973	3471	620	3481
8	1,6681	3594	354	3598
8	1,6021	3860	516	3854
8	1,5822	3994	362	3996
24	1,5547	4137	632	4139
8	1,5442	4194	624	4186
2	1,5133	4366	710	4363
4	1,4869	4523	271	4523
11	1,4533	4735	3.0.10	4745
3	1,4203	4957	371	4960
2	1,3795	5255	561	5261
11	1,3616	5394	080	5394
2	1,3376	5589	800	5589
2	1,3159	5775	2.1.11.	5768
2	1,2786	6117	637	6123
7	1,2720	6181	380	6180
1	1,2608	6291	804	6294
5	1,2234	6681	1.1.10	6675
8	1,2129	6798	480	6791
3	1,2073	6861	2.5.10	6864
4	1,2019	6923	840	6938

1	2	3	4	5
3	1,1928	7029	825	7028
9	1,1583	7453	921	7455
7	1,1524	7530	024	7533
GdKFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
16	5,0857	387	120	405
6	4,4060	515	113	525
7	3,4512	840	310	837
9	3,3321	966	204	977
7	3,1510	1007	005	1001
100	2,7894	1285	040	1285
74	2,7278	1344	400	1346
13	2,6786	1394	304	1398
6	2,6255	1451	042	1443
32	2,4976	1603	116	1606
2	2,4430	1676	225	1658
14	2,2792	1925	044	1924
6	2,2337	2004	050	2005
6	2,1955	2075	325	2079
4	2,1336	2197	306	2199
18	1,9315	2680	344	2681
9	1,9199	2713	307	2719
4	1,8890	2802	351	2803
12	1,8018	3080	155	3091
49	1,7322	3333	163	3332
10	1,7189	3384	262	3384
5	1,6681	3594	209	3581
30	1,6021	3896	065	3889
3	1,5804	4004	0.0.10.	4005
14	1,5577	4121	700	4122
3	1,4519	4743	518	4746
7	1,3957	5134	080	5134
21	1,3628	5384	538	5388
3	1,3299	5654	1.3.11.	5652
6	1,2874	6034	570	6034
2	1,2720	6181	2.1.12.	6184
3	1,1898	7064	912	7055
3	1,1589	7446	719	7446
12	1,1576	7462	904	7455
2	1,1485	7581	195	7583
6	1,1397	7699	088	7697
5	1,1373	7731	0.6.11	7734

На основании результатов индирования установлено, что все синтезированные ферриты кристаллизуются в ромбической сингонии со следующими параметрами решетки: GdNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> –  $a=10,72$ ;  $b=10,91$ ;  $c=15,10\text{Å}$ ;  $V^0=1766,0\text{Å}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=110,3\text{Å}^3$ ;  $Z=16$ ;  $\rho_{\text{рент.}}=5,59$ ;  $\rho_{\text{пикн.}}=5,43\pm 0,16\text{г/см}^3$ ; GdKFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> –  $a=11,17$ ;  $b=10,90$ ;  $c=15,80\text{Å}$ ;  $V^0=1923,69\text{Å}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=120,2\text{Å}^3$ ;  $Z=16$ ;  $\rho_{\text{рент.}}=5,35$ ;  $\rho_{\text{пикн.}}=5,23\pm 0,12\text{г/см}^3$ .

Корректность результатов индирования ферритов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений параметра  $10^4/d^2$ , согласованностью величин рентгеновской и пикнометрической плотностей, а также хорошим совпадением  $V^0_{\text{эл.яч.}}$  ферритов, вычисленных из суммы стехиометрических, количеств  $V^0_{\text{эл.яч.}}$  соответствующих оксидов Gd<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и щелочных металлов. Исследуемые ферриты кристаллизуются в структурном типе перовскита  $Rm\bar{3}m$ , где ионы Gd<sup>3+</sup> и Me<sup>+</sup> (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) находятся в центрах элементарных ячеек и имеют к.ч. по кислороду 12, а в узлах элементарных ячеек находится ион Fe<sup>3+</sup>, к.ч. которого по кислороду равно 6.

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что впервые синтезированы двойные ферриты состава GdMeFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Me – Na, K) и методом рентгенофазового анализа определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. 304с.
2. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Metallurgy, 1986. 480с.
3. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232с.
4. *Кивилис С.С.* Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191с.

*Қасенов Б.Қ., Мұстафин Е.С., Қасенова Ш.Б.,  
Сағынтаева Ж.И., Дәуренбеков С.Ж., Әбілдаева Ә.Ж., Сергазина С.М.*

GdMeFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Me – Na, K) ҚОС ФЕРРИТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ МЕН РЕНТГЕНОГРАФИЯСЫ

Керамикалық технология әдісімен гадолиний (III) мен темір (III) тотықтары, натрий және калий карбонаттарынан GdMeFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Me – Na, K) құрамды ферриттері синтезделініп алынды. Олардың төмендегідей көрсеткіштермен ромбылық сингонияда кристалданатыны анықталды: GdNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – a=10,72, b=10,91, c=15,10Å, V<sup>o</sup>=1766,0Å<sup>3</sup>, V<sup>o</sup><sub>эл.яч.</sub>=110,3Å<sup>3</sup>, Z=16, ρ<sub>рент.</sub>=5,59, ρ<sub>пикн.</sub>=5,43±0,16г/см<sup>3</sup>; GdKFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – a=11,17, b=10,90; c=15,80Å, V<sup>o</sup>=1923,69Å<sup>3</sup>, V<sup>o</sup><sub>эл.яч.</sub>=120,2Å<sup>3</sup>, Z=16, ρ<sub>рент.</sub>=5,35, ρ<sub>пикн.</sub>=5,23±0,12г/см<sup>3</sup>.

*Kasenov B.K., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Sagintaeva J.I.,  
Davrenbekov S.Zh., Abil'daeva A.J., Sergazina S.M.*

SYNTHESIS AND RENTGENOGRAFIYA DOUBLE GdMeFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> FERRITE (Me – Na, K)

The method of ceramic technology from oxides of a gadolinium (III) and iron (III) and carbonates of sodium and potassium synthesized ferrite of structure of GdMeFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (by Me – Na, K). It is established that they crystallize in a rhombic singoniya with the following parameters of a lattice: GdNaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – a=10,72, b=10,91, c=15,10Å, V<sup>o</sup>=1766,0Å<sup>3</sup>, V<sup>o</sup><sub>el.cell.</sub>=110,3Å<sup>3</sup>, Z=16, ρ<sub>rad.</sub>=5,59, ρ<sub>пикн.</sub>=5,43±0,16г/см<sup>3</sup>; GdKFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – a=11,17, b=10,90; c=15,80Å, V<sup>o</sup>=1923,69Å<sup>3</sup>, V<sup>o</sup><sub>el.cell.</sub>=120,2Å<sup>3</sup>, Z=16, ρ<sub>rad.</sub>=5,35, ρ<sub>пикн.</sub>=5,23±0,12г/см<sup>3</sup>.

Р.Р. АБДРЕИМОВА, Ж.У. ИБРАИМОВА, Г.С. ПОЛИМБЕТОВА

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛКОГОЛИЗ  
ТЕТРАФОСФОРТРИСУЛЬФИДА  
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II, 0).  
Сообщение 1.**

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

*Исследовано влияние соединений меди (II, 0) на кинетику накопления элементарноорганических продуктов реакции окислительного алкоголиза тетрафосфортрисульфида.*

Сульфиды фосфора получают при взаимодействии элементарного фосфора и серы в инертной атмосфере [1]. Известно о существовании множества сульфидов состава от  $P_4S$  до  $P_4S_{24}$ , но достоверно установлена структура только семнадцати, включая изомеры, сульфидов фосфора с общей формулой  $P_4S_{(3+10)}$  [2]. Наиболее известными и хорошо охарактеризованными соединениями этого класса являются  $P_4S_3$  и  $P_4S_{10}$  [3]. Тетрафосфортрисульфид ( $P_4S_3$ ) применяется в основном в производстве спичек, а  $P_4S_{10}$  – в синтезе фосфорорганических соединений [4, 5]. При заместительном алкоголизе высшего сульфида  $P_4S_{10}$  образуется диалкилдитиофосфат  $P(S)(SH)(OR)_2$  и выделяется сероводород [5]. Более сложно протекает реакция окислительного алкоголиза низших сульфидов фосфора ( $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_6$ ,  $P_4S_7$ ). Наряду с  $P(S)(SH)(OR)_2$  продуктами реакции являются также диалкилтитофосфиты  $P(S)H(OR)_2$  и триалкилдитиофосфаты  $P(S)(SR)(OR)_2$ , происходит побочное образование сероводорода и фосфина [5]. Недавно нами найдены катализаторы, в присутствии которых низший сульфид фосфора  $P_4S_3$  окисляется тетрахлорметаном в спирте с образованием триалкилтионфосфата  $P(S)(OR)_3$  и триалкилфосфита  $P(OR)_3$  без выделения  $H_2S$  и  $PH_3$ :



Целью настоящей работы было изучение кинетики накопления элементарноорганических продуктов реакции окисления  $P_4S_3$  тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах соединений меди (II) и медного порошка в инертной атмосфере.

**Экспериментальная часть**

Растворители толуол (PhMe) и пиридин (Py), спирт (*n*-BuOH), окислитель ( $CCl_4$ ) предварительно очищали и осушали по общепринятым методикам [6]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Тетрафосфортрисульфид, приобретенный в химической кампании “Fluka”, хранили в темноте в атмосфере аргона. Катализаторы  $CuX_2$  ( $X = Cl, Br, C_3H_7CO_2$ , асас) осушали при 80-100°C до постоянного веса. Процесс окислительного алкоголиза  $P_4S_3$  изучали в замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, соединенного с бюреткой, заполненной аргоном. Катализатор вносили в смешанный раствор, содержащий спирт, тетрахлорметан, пиридин и толуол, перемешивали и продували аргоном в течение 10 мин, а затем добавляли навеску  $P_4S_3$ . Общий объем раствора в реакторе составлял 10-15 мл. В ходе опыта каждые 10-20 мин отбирали небольшие пробы раствора для хроматографического анализа продуктов. Количественный анализ элементарноорганических соединений по отношению к стандартным образцам осуществляли на хроматографе Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CP SIL 19CB 25 м Ø 0,25 мм.

**Результаты и их обсуждение**

Установлено, что соединения меди (II) и порошок металлической меди значительно ускоряют реакцию окислительного разложения  $P_4S_3$  в растворах, содержащих *n*-бутанол, тетрахлорметан, пиридин и толуол. В результате реакции образуются от двух до четырех эфиров фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот – дибутилфосфит  $P(O)H(OBu)_2$  **1**, монобутилфосфит  $P(O)H(OH)(OBu)$  **2**, трибутилфосфат  $P(O)(OBu)_3$  **3** и трибутилтионфосфат  $P(S)(OBu)_3$  **4** (Табл. 1, 2).

В отсутствие катализатора окислительный алкоголиз  $P_4S_3$  при 60-70°C протекает очень медленно (Табл. 1, опыты 1,2).

Таблица 1. Влияние соединений меди (II, O) на окислительный алкоголиз  $P_4S_3$ 

№ оп.	Катализатор (мг/ммоль)	$P_4S_3$ (ммоль)	BuOH (мл)	$CCl_4$ (мл)	Pу (мл)	T (°C)	Время (час)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	-	0,22	4	2,5	1,5	60	3	7	-	2	4
2	-	0,22	6	2	2	70	3	-	7	5	7
3	CuCl <sub>2</sub> 29/0,22	0,22	4	2,5	1,5	60	2	5	5	15	36
4	CuBr <sub>2</sub> 49/0,22	0,22	4	2,5	1,5	60	2	-	-	25	47
5	Cu(acac) <sub>2</sub> 57/0,22	0,22	4	2,5	1,5	60	2	-	6	20	38
6	Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 52/0,22	0,22	4	2,5	1,5	60	1,5	-	11	16	48
7	Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 78/0,33	0,33	6	3,75	2,25	60	1,5	-	10	17	47
8	Cu 14/0,22	0,22	6	2,5	1,5	60	2	-	8	17	32
9	Cu 14/0,22	0,22	6	2,5	1,5	50	3	5	7	13	31
10	Cu 14/0,22	0,22	6	2,5	1,5	70	1,5	-	6	21	40
11	Cu 21/0,33	0,44	6	2	2	70	2	-	-	14	21
12	Cu 21/0,33	0,22	6	2	2	70	2	-	-	26	39
13	Cu 30/0,47	0,33	9	3	3	70	2	-	5	21	47
14	Cu 21/0,33	0,11	6	2	2	70	1	-	-	26	40

Условия реакции: PhMe, 2 мл; атмосфера аргона. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: 1 = P(O)H(OBu)<sub>2</sub>, 2 = P(O)H(OH)(OBu), 3 = P(O)(OBu)<sub>3</sub>, 4 = P(S)(OBu)<sub>3</sub>.

Скорость окислительного разложения  $P_4S_3$  значительно возрастает при добавке в реакционный раствор эквимольного по отношению к  $P_4S_3$  количества соединений меди (II). После введения хлорида, бромиды, ацетилацетоната или бутирата (соль масляной кислоты) меди в реакционный раствор образуется зеленый раствор с голубым осадком пиридиновых комплексов меди. При добавке навески  $P_4S_3$  раствор над осадком мгновенно желтеет, а в ходе опыта постепенно приобретает коричневый цвет. Анализ газовой фазы над раствором показывает только присутствие хлороформа, а сероводорода и фосфина не обнаружено. После завершения реакции в реакторе остается коричневый раствор с голубым осадком.

Хроматографический анализ жидкой фазы показал, что в присутствии  $CuX_2$  основными продуктами реакции являются трибутилтионфосфат 4 и трибутилфосфат 3 (Табл. 1, опыты 3-6). Наибольшую активность среди испытанных катализаторов проявляет бутират  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ , под воздействием которого достигается максимальный выход трибутилтионфосфата 4 за минимальное время (Табл. 1, опыты 6, 7). В условиях опыта 7 (Табл. 1) сульфид фосфора в течение 1,5 час превращается в монобутилфосфит 2 (10%), трибутилфосфат 3 (17%) и трибутилтионфосфат 4 (45%). Проведенный в этом опыте хроматографический мониторинг продуктов дополнительно выявил промежуточное формирование трибутилфосфита P(OBu)<sub>3</sub> и дибутилфосфита 1, выходы которых в ходе реакции проходят через максимум и снижаются до нуля, тогда как продукты 2, 3 и 4 постепенно накапливаются в растворе (Рис. 1). Очевидно, что в каталитическом растворе триалкилфосфит быстро деалкилируется до диалкилфосфита и моноалкилфосфита, а три- и диалкилфосфиты подвергаются дальнейшему окислительному алкоксилированию до триалкилфосфата.

Приблизительно такое же каталитическое воздействие на окислительный алкоголиз  $P_4S_3$  оказывает и эквимольная добавка порошка металлической меди (Табл. 1, опыт 8).

При введении навески медного порошка реакционный раствор сразу приобретает светло-зеленый цвет, что свидетельствует об окислении меди тетрахлорметаном до Cu(II) ионов. После добавки  $P_4S_3$  этот раствор быстро желтеет, в ходе опыта постепенно становится коричневым, а после завершения реакции в реакторе остается темно-коричневый раствор с голубым осадком пиридиновых комплексов Cu(II).

При понижении температуры опыта до 50°C скорость реакции снижается, а при повышении до 70°C – закономерно растет (Табл. 1, опыты 9, 10). Скорость реакции возрастает вдвое при увеличении молярного отношения Cu/ $P_4S_3$  от 0,75 до 3, поскольку приблизительно такая же конверсия  $P_4S_3$  достигается всего за 1 час (Табл. 1, опыты 11-14). Однако максимальный выход трибутилтионфосфата 4 наблюдается при молярном отношении Cu/ $P_4S_3$ , равном 1-1,5. В результате

окислительного алкоголиза  $P_4S_3$  в условиях опыта 13 (Табл. 1) через 2 часа образуются основные продукты монобутилфосфит **2** (5%), трибутилфосфат **3** (21%) и трибутилтионфосфат **4** (47%). Хроматографический мониторинг этого эксперимента выявил также промежуточное формирование трибутилфосфита и дибутылфосфита **1**, выходы которых проходят через максимум и снижаются до нуля до окончания реакции (Рис. 2а).

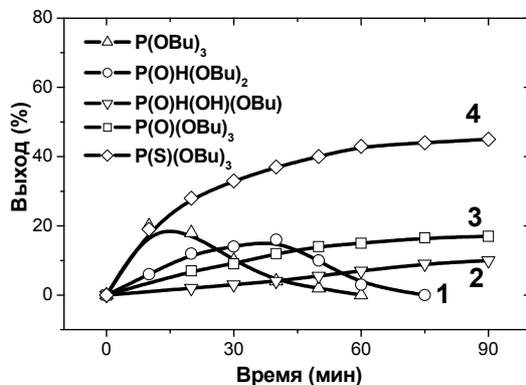


Рис. 1. Кинетика накопления элементарноорганических продуктов в реакции окисления тетрафосфортрисульфида тетрахлорметаном в бутиловом спирте в присутствии бутирата меди (II). Условия:  $P_4S_3$ , 73 мг, 0,33 ммоль;  $Cu(C_3H_7COO)_2$ , 78 мг, 0,33 ммоль; *n*-BuOH 6 мл;  $CCl_4$  3,75 мл; Py 2,25 мл; PhMe 3 мл; 60°C

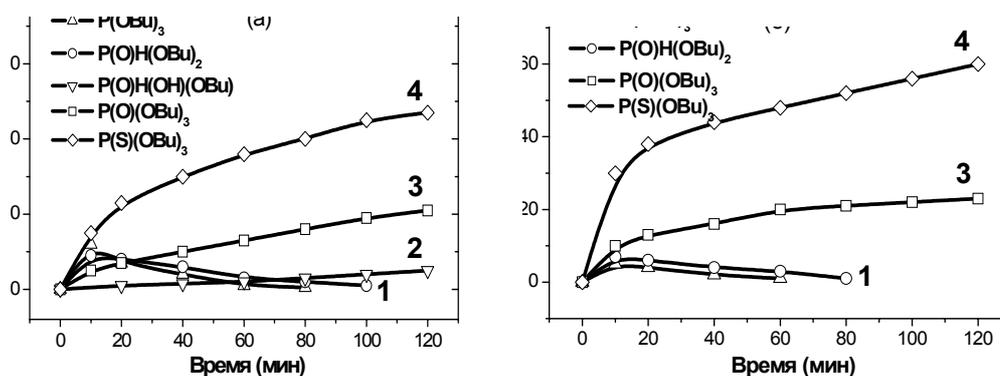


Рис. 2. Кинетика накопления элементарноорганических продуктов в реакции окисления тетрафосфортрисульфида тетрахлорметаном в бутиловом спирте в присутствии медного порошка. Условия:  $P_4S_3$  0,33 ммоль (73 мг); Cu 0,47 ммоль (30 мг); BuOH 9 мл;  $CCl_4$  3 мл; Py 3 мл; 70°C;  $S_8$ : (а) – 0, (б) – 0,18 ммоль (46 мг)

Для увеличения выхода  $PS(OBu)_3$  **4** при катализе порошком меди в реакционный раствор дополнительно вводили навеску элементарной серы. Найдено, что добавка серы при молярном отношении Cu/ $S_8$ , равном 2-2,5, практически не влияет на скорость реакции окислительного разложения  $P_4S_3$ , но способствует увеличению выхода трибутилтионфосфата **4** приблизительно в полтора раза. При 70°C и молярном отношении Cu/ $P_4S_3$ , равном 1,5, выход **4** возрастал с 39 до 50 и 61% при добавке 0,08 и 0,12 ммоль  $S_8$  соответственно (Табл. 2, опыты 1-3).

Дальнейшее увеличение навески серы нецелесообразно, поскольку приводит к снижению конверсии тетрафосфортрисульфида (Табл. 2, опыт 4). При одновременном снижении температуры до 60°C и отношения Cu/ $P_4S_3$  до 0,7 скорость реакции уменьшается приблизительно в полтора раза (Табл. 2, опыт 5). В опытах 6.1-6.3 (Табл. 2) трижды, через каждый час, вводили по 0,22 ммоль  $P_4S_3$  в один и тот же каталитический раствор, содержащий элементарную серу. Выход продуктов рассчитывали по отношению к суммарному количеству взятого сульфида фосфора. Все три каталитических цикла протекали с приблизительно одинаковой скоростью и близкими выходами элементарноорганических продуктов. При увеличении объема реакционного раствора до 15 мл (при сохранении концентраций реагентов как в опыте 3) за 2 час получены только P(V) эфиры – 23% трибутилфосфата **3** и 60% трибутилтионфосфата **4** (Табл. 2, опыт 7). Кинетика накопления продуктов в этом эксперименте представлена на Рис. 2б. Также как и в отсутствие  $S_8$  (Рис. 2а), P(III) эфиры  $P(OBu)_3$  и **1** образуются в качестве промежуточных продуктов, а продукты **3** и **4** постепенно накапливаются в каталитическом растворе.

Таблица 2. Окислительный алкоголиз  $P_4S_3$  в присутствии медного порошка и элементарной серы

№ оп.	Cu (мг-атом)	$P_4S_3$ (ммоль)	$S_8$ (ммоль)	BuOH (мл)	$CCl_4$ (мл)	Pу (мл)	T (°C)	Время (час)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	0,33	0,22	-	6	2	2	70	2	-	-	26	39
2	0,33	0,22	0,08	6	2	2	70	2	-	5	21	51
3	0,33	0,22	0,12	6	2	2	70	2	-	-	25	62
4	0,33	0,22	0,16	6	2	2	70	2	-	6	19	48
5	0,15	0,22	0,12	6	2,5	1,5	60	3	-	-	27	46
6.1	0,33	0,22	0,12	6	2	2	70	1	15	-	10	47
6.2	-	0,22	-	-	-	-	70	2	-	5	19	33
6.3	-	0,22	-	-	-	-	70	3	-	5	18	31
7	0,47	0,33	0,18	9	3	3	70	2	-	-	23	60

Условия реакции: PhMe, 2 мл; атмосфера аргона. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: 1 =  $P(O)H(OBu)_2$ , 2 =  $P(O)H(OH)(OBu)$ , 3 =  $P(O)(OBu)_3$ , 4 =  $P(S)(OBu)_3$ .

Таким образом, в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана, медного порошка или соединений Cu(II) низший сульфид  $P_4S_3$  легко подвергается окислительному алкоголизу без побочного формирования сероводорода и фосфина. Основными продуктами каталитической реакции являются триалкилтионфосфат  $P(S)(OR)_3$  (до 48%) и триалкилфосфит  $P(OR)_3$ , который нацело превращается в ди- и моноалкилфосфиты (до 15%) и триалкилфосфат (до 26%). При дополнительном введении в реакцию навески элементарной серы при молярном отношении  $Cu/S_8 \geq 2$  выход триалкилтионфосфата возрастает до 60%.

**Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект К-1284.2).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
2. Jason M. E., Ngo T., Rahman S. // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. P. 2633.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
4. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971. 352 с.
5. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.

#### REFERENCES

- 1 Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000, 1258.
- 2 Jason M. E., Ngo T., Rahman S. *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 2633.
- 3 Huheey J. E. Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity. New York: Harper & Row publishers, 1987, 696.
- 4 Nifant'ev E.E. Khimia fosfororganicheskikh soedineniy. Moskva: Izd. MGU, 1971, 352 (in Russ.).
- 5 Purdela D., Vylchanu R. Khimia organicheskikh soedineniy fosfora. Moskva: Khimia, 1972, 740 (in Russ.).
- 6 Gordon A., Ford R. Sputnik khimika. Moskva: Mir, 1979, 541 (in Russ.).

Әбдірейімова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Польшбетова Г. С.,

МЫС (II, 0) ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ҚАТЫСУЫНДА  
ТЕТРАФОСФОРУШСУЛЬФИДІНІҢ ТОТЫҒУ АЛКОГОЛИЗІ. 1 Хабарлама

«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Тетрафосфорушсульфидінің тотығу алкоголизі реакциясының элементорганикалық өнімдері түзіліп жиналу кинетикасына мыс (II, 0) қосылыстарының әсері зерттелді.

Abdreimov A. R., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G. S.

OXIDATIVE ALCOHOLYSIS OF TETRAPHOSPHORTRISULPHIDE  
IN THE PRESENCE OF COPPER (II, 0) COMPOUNDS. Communication 1.

JSC "D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry", Almaty

The influence of copper (II, 0) compounds on the kinetics of accumulation of organoelement products of the oxidative alcoholysis of tetraphosphortrisulphide has been explored.

Р. Р. АБДРЕИМОВА, Ж. У. ИБРАИМОВА,  
А. К. БОРАНГАЗИЕВА, Г. С. ПОЛИМБЕТОВА

## ДВОЙНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ P-O И P-S СОЧЕТАНИЕ ТЕТРАФОСФОРТРИСУЛЬФИДА СО СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ БУТИРАТА МЕДИ (II). Сообщение 2.

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

*Найдены оптимальные условия реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II) с образованием эфиров тиофосфорной, фосфорной и фосфористой кислот.*

В настоящее время низший сульфид фосфора  $P_4S_3$  не используется для синтеза эфира тиофосфорной кислоты, поскольку при его взаимодействии со спиртом крайне неселективно протекают реакции P-O, P-S, S-C, S-H и P-H сочетания с образованием смеси диалкилдитиофосфата, диалкилтиофосфита, триалкилдитиофосфата и побочным выделением токсичных газов сероводорода и фосфина [1]. В предыдущем сообщении нами подобраны составы реакционных растворов и катализаторы, при использовании которых реакция протекает более селективно и тетрафосфортрисульфид превращается в эфиры тиофосфорной, фосфорной и фосфористой кислот без побочного образования  $H_2S$  и  $PH_3$ . Реакция окисления  $P_4S_3$  тетрахлорметаном быстро протекает при 60-70°C в спиртово-пиридиновых растворах соединений меди (II) или медного порошка в инертной атмосфере. По сравнению с остальными испытанными соединениями меди, несколько большие значения скорости реакции и выхода триалкилтиофосфата  $P(S)(OR)_3$  достигаются при использовании медной соли масляной кислоты (бутирата) [2].

Целью настоящей работы было детальное определение оптимальных условий реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II) в инертной атмосфере. Методика эксперимента, способы предварительной осушки реагентов и анализа продуктов реакции представлены в предыдущем сообщении [2].

### Результаты и их обсуждение

В присутствии катализатора  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$  нами проведено исследование влияния концентраций компонентов реакционного раствора и температуры на выход элементоорганических продуктов и скорость реакции окисления  $P_4S_3$  тетрахлорметаном:



Установлено, что реакция (1) с высокой скоростью протекает при 60°C в растворе, содержащем *n*-бутанол,  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ , тетрахлорметан, пиридин и толуол с образованием смеси дибутилфосфита  $P(O)H(OBu)_2$  **1**, монобутилфосфита  $P(O)H(OH)(OBu)$  **2**, трибутилфосфата  $P(O)(OBu)_3$  **3** и трибутилтиофосфата  $P(S)(OBu)_3$  **4** (Табл. 1).

Следует отметить, что толуол (PhMe), входящий в число компонентов реакционного раствора, не участвует во взаимодействии с  $P_4S_3$ , а вводится лишь для облегчения хроматографического анализа продуктов реакции. Дело в том, что пробы реакционного раствора зачастую застывают при комнатной температуре. Очевидно, это связано с образованием комплексов трибутилтиофосфата **4** с катализатором. Экспериментальным путем найдено, что для предотвращения застывания реакционного раствора в него надо изначально ввести 2-4 мл (20-40 об.%) толуола. При добавке 40 об.% толуола практически весь образовавшийся продукт **4** (51%) находится в растворе (Табл. 1, опыт 1). При снижении содержания толуола до 10 об.%, после реакции раствор содержит объемный вязкий осадок, включающий продукт **4**, а в растворе содержится лишь 22%

трибутилтионфосфата **4** (Табл. 1, опыт 2). В отсутствие окислителя ( $\text{CCl}_4$ ) светло-зеленый раствор бутирата меди (II) после добавления навески  $\text{P}_4\text{S}_3$  быстро приобретает оранжевый цвет. В конце опыта в реакторе остается желтый раствор с оранжевым осадком. Очевидно, осадок представляет собой смесь непрореагировавшего  $\text{P}_4\text{S}_3$  и пиридиновых комплексов  $\text{Cu(II)}$ . В растворе над осадком содержатся небольшие количества дибутилфосфита **1** (8%), монобутилфосфита **2** (8%) и трибутилтионфосфата **4** (5%) (Табл. 1, опыт 3). Без тетрахлорметана реакция окислительного алкоголиза  $\text{P}_4\text{S}_3$  идет очень медленно, роль окислителя в данном случае выполняет катализатор:

Таблица 1. Окислительный алкоголиз  $\text{P}_4\text{S}_3$  в присутствии бутирата меди (II)

№ оп.	BuOH (мл)	PhMe (мл)	$\text{CCl}_4$ (мл)	Pу (мл)	$\text{P}_4\text{S}_3$ (ммоль)	Время (час)	<b>1</b> (%)	<b>3</b> (%)	<b>2</b> (%)	<b>4</b> (%)
1	2	4	2,5	1,5	0,22	3	7	13	5	51
2	5	1	2,5	1,5	0,22	3	5	9	-	22
3	4	4,5	-	1,5	0,22	3	8	-	8	5
4	4	3	1,5	1,5	0,22	3	5	7	9	23
5	3,5	2	3	1,5	0,22	3	9	10	7	50
6	4	3,5	2,5	-	0,22	3	11	-	9	5
7	4	2,5	2,5	1	0,22	3	-	7	11	43
8	3	2,5	2,5	2	0,22	3	5	11	8	45
9	4	2	2,5	1,5	0,44	3	5	12	9	40
10	2	4	2,5	1,5	0,44	3	7	12	5	36
11	2	4	2,5	1,5	0,11	2	-	13	12	52
12 <sup>a</sup>	2	4	2,5	1,5	0,22	3	5	10	-	24
13 <sup>b</sup>	2	4	2,5	1,5	0,22	2	-	13	12	55
14 <sup>b</sup>	3,5	2	2,5	1,5	0,22	3	5	9	-	9
15.1 <sup>r</sup>	4	2	2,5	1,5	0,22	1	8	10	5	29
15.2 <sup>r</sup>	-	-	-	-	0,44	2	5	12	5	37
15.3 <sup>r</sup>	-	-	-	-	0,66	3	5	15	6	36
16 <sup>a</sup>	6	3	3,75	2,25	0,33	1,5	-	17	10	45

Условия реакции:  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$ , 52 мг, 0,22 ммоль; 60°C; атмосфера аргона. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **1** =  $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OBu})_2$ , **2** =  $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})(\text{OBu})$ , **3** =  $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ , **4** =  $\text{P}(\text{S})(\text{OBu})_3$ . <sup>a</sup>при 50°C; <sup>b</sup>при 70°C; <sup>a</sup>добавка  $\text{H}_2\text{O}$  (0,5 мл); <sup>r</sup> добавка  $\text{P}_4\text{S}_3$  (по 48 мг, 0,22 ммоль) в первоначальный каталитический раствор через каждый час; <sup>a</sup> $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$ , 78 мг, 0,33 ммоль.



При добавлении 15 или 30 об.%  $\text{CCl}_4$  в реакционный раствор конверсия  $\text{P}_4\text{S}_3$  в элементарорганические продукты возрастает до 44 или 76% (Табл. 1, опыты 4, 5). Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{CCl}_4$  в растворе не приводит к росту выхода продуктов реакции.

Пиридин (Pу) является необходимым компонентом реакционного раствора, поскольку он способствует и диссоциации спирта, и регенерации катализатора (см. сообщение 3). В отсутствие Pу светло-зеленый раствор бутирата меди(II) после добавления навески  $\text{P}_4\text{S}_3$  становится оранжевым, а в конце реакции образуется желтый раствор с оранжевым осадком. В этом растворе идентифицированы продукты **1** (11%), **2** (9%) и **4** (5%) (Табл. 2, опыт 6). При введении 10-20 об.% пиридина суммарные выходы элементарорганических продуктов резко возрастают (Табл. 1, опыты 7, 1, 8). Добавление большего количества пиридина нецелесообразно, т. к. не ведет к дальнейшему ускорению реакции окислительного алкоголиза  $\text{P}_4\text{S}_3$ .

Все предыдущие опыты были проведены при молярном отношении  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2/\text{P}_4\text{S}_3$ , равном 1. При уменьшении этого отношения до 0,5 путем увеличения вдвое количества взятого в реакцию  $\text{P}_4\text{S}_3$  суммарный выход фосфорорганических продуктов, полученных в течение 3 часов, падает (Табл. 1, сравнить опыты 9, 10 и 1). Напротив, при увеличении этого отношения до 2 высокая (77%) конверсия  $\text{P}_4\text{S}_3$  в элементарорганические продукты достигается уже через 2 часа (Табл. 1, опыт 11). Скорость окислительного разложения  $\text{P}_4\text{S}_3$  значительно возрастает при повышении температуры реакции от 50 до 70°C (Табл. 1, опыты 12, 1, 13). Добавка 0,5 мл воды (5 об. %) резко снижает выходы элементарорганических продуктов (Табл. 1, опыт 14). В присутствии примесей воды происходит гидролиз  $\text{P}_4\text{S}_3$  с образованием кислот фосфора и сероводорода [1], поэтому все реагенты и растворители нуждаются в предварительной осушке. Каталитический раствор способен окислять несколько последовательных порций сульфида фосфора (Табл. 1, опыт 15.1-15.3). В этом

эксперименте трижды добавляли по 0,22 ммоль  $P_4S_3$  в один и тот же каталитический раствор через каждый час. Выход продуктов рассчитывали по отношению к суммарному количеству взятого сульфида фосфора. Все три каталитических цикла протекали с приблизительно одинаковой скоростью и близкими выходами элементарорганических продуктов.

Для увеличения выхода трибутилтионфосфата  $PS(OBu)_3$  4 в каталитический раствор дополнительно вводили различные навески элементарной серы при эквимолярном соотношении между  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$  и  $P_4S_3$ . При этом время реакции несколько увеличивалось, но и выход продукта 4 возрастал с 48 до 56 и 65% при добавке 0,16 и 0,2 ммоль  $S_8$ , соответственно (Табл. 2, опыты 1-3).

Таблица 2. Окислительный алкоголиз  $P_4S_3$  в присутствии бутирата меди(II) и элементарной серы

№ оп.	$Cu(C_3H_7CO_2)_2$ ммоль (мг)	$S_8$ ммоль (мг)	Время (час)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	0,22 (52)	-	1,5	-	11	16	48
2	0,22 (52)	0,16 (41)	2	-	6	20	56
3	0,22 (52)	0,2 (51)	2	-	-	26	65
4	0,22 (52)	0,23 (59)	2	5	-	20	54
5	0,11 (26)	0,2 (51)	2	5	-	18	46
6	0,055 (13)	0,2 (51)	2	7	-	-	18
7	0,44 (104)	0,2 (51)	2	6	-	20	62
8 <sup>a</sup>	0,33 (78)	0,3 (77)	1,5	-	5	12	59

Условия реакции:  $P_4S_3$ , 48 мг, 0,22 ммоль;  $CCl_4$ , 2,5 мл; *n*-BuOH, 4 мл; Py, 1,5 мл; PhMe, 2 мл; 60°C; атмосфера аргона. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: 1 =  $P(O)H(OBu)_2$ , 2 =  $P(O)H(OH)(OBu)$ , 3 =  $P(O)(OBu)_3$ , 4 =  $P(S)(OBu)_3$ .

<sup>a</sup> $P_4S_3$ , 73 мг, 0,33 ммоль; BuOH 6 мл;  $CCl_4$  3,75 мл; Py 2,25 мл; PhMe 3 мл.

Дальнейшее увеличение добавки  $S_8$  приводит к снижению суммарного выхода продуктов (Табл. 2, опыт 4). Очевидно, избыток элементарной серы оказывает отравляющее воздействие на катализатор. Попытки уменьшения количества катализатора вдвое и вчетверо при оптимальном количестве добавленной серы привели к снижению выхода эфиров кислот фосфора (Табл. 2, опыты 5, 6). Увеличение молярного отношения  $Cu(C_3H_7CO_2)_2/P_4S_3$  до 2 в присутствии добавки  $S_8$  не приводит к увеличению выхода и практически не влияет на распределение элементарорганических продуктов (Табл. 2, см. опыты 3 и 7). В опыте 8 (Табл. 2) в течение 1,5 час получены монобутилфосфит 2, трибутилфосфат 3 и трибутилтионфосфат 4 с выходами 5, 12 и 59%, соответственно. Зависимость выхода элементарорганических продуктов от времени реакции в этом эксперименте с добавлением  $S_8$  представлена на Рис. 1.

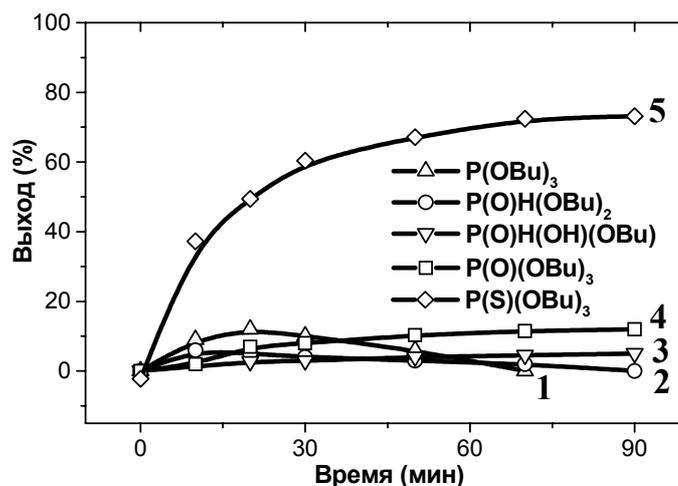


Рис. 1. Кинетика накопления элементарорганических продуктов в реакции окисления тетрафосфортрисульфида тетрахлорметаном в бутаноле в присутствии бутирата меди(II) и элементарной серы. Условия:  $P_4S_3$ , 73 мг, 0,33 ммоль;  $S_8$ , 77 мг, 0,3 ммоль;  $Cu(C_3H_7COO)_2$ , 78 мг, 0,33 ммоль; *n*-BuOH 6 мл;  $CCl_4$  3,75 мл; Py 2,25 мл; PhMe 3 мл; 60°C

В предыдущем сообщении была представлена кинетика накопления элементарноорганических продуктов в реакции окисления тетрафосфортрисульфида тетрафосформетаном в бутиловом спирте в присутствии бутирата меди (II) в тех же самых условиях, но без дополнительного добавления серы. В обоих случаях, без серы и при добавке серы, трибутилфосфит  $P(OBu)_3$  и дибутилфосфит **1** образуются в качестве промежуточных продуктов, а эфиры **2**, **3** и **4** постепенно накапливаются в каталитическом растворе. Из Табл. 2 видно, что добавка серы при молярном отношении  $Cu(C_3H_7CO_2)_2:P_4S_3:S_8$ , близком к 1:1:1, немного замедляет реакцию окислительного разложения  $P_4S_3$ , но способствует увеличению выхода трибутилтионфосфата **4** на 10-15%.

Таким образом, проведено подробное исследование влияния концентраций реагентов на скорость и выход элементарноорганических продуктов реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II) в инертной атмосфере. Найдены оптимальные условия реакции и составы каталитического раствора: 60-70°C; инертная атмосфера;  $Cu(C_3H_7CO_2)_2/P_4S_3 = 1-2$ ;  $CCl_4 = 25-30$  об.%;  $PhMe = 20-40$  об.%;  $Pu = 15-20$  об.%;  $RON = 20-40$  об.%. В оптимальных условиях основными продуктами каталитической реакции являются производные P(V) – триалкилтионфосфат (до 55%) и триалкилфосфат (до 25%). При дополнительной добавке элементарной серы при молярном отношении  $Cu(C_3H_7CO_2)_2/S_8 \geq 1$  выход триалкилтионфосфата возрастает до 65%.

**Работа выполнена при поддержке программы МНЦ (проект К-1284.2).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.
2. Абдреймова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2012. № 4 С. 26.
3. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

#### REFERENCES

- 1 Purdela D., Vylchanu R. Khimia organicheskikh soedineniy fosfora. Moskva: Khimia, 1972, 740 (in Russ.).
- 2 Abdreimova R.R., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G.S. Izv. NAN RK. Ser. Khim., 2012. . № 4 С. 26. .
- 3 Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000, 1258.

Әбдірейімова Р. Р., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Полимбетова Г.С.,

#### МЫС (II) БУТИРАТЫНЫҢ ҚАТЫСУЫНДА ТЕТРАФОСФОРҮШСУЛЬФИДІНІҢ СПИРТПЕН ҚОС ТОТЫҚТЫРҒЫШ P-O ЖӘНЕ P-S ТІРКЕСТЕРІ. 2 Хабарлама

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалақ катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Тетрафосфорүшсульфидінің спирттен мыс (II) бутираты қатысуында тиофосфор, фосфор және фосфорлы қышқылдар эфирлерін түзе жүретін қос тотықтырғыш P-O және P-S тіркестері реакциясының онтайлы жағдайлары табылды.

Abdreimova R. R., Ibraimova ZH.U., Borangazieva A.K., Polimbetova G. S.

#### DOUBLE OXIDATIVE P-O AND P-S COUPLING OF TETRAPHOSPHORTRISULPHIDE TO ALCOHOL IN THE PRESENCE OF COPPER (II) BUTYRATE. Communication 2.

JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty

The optimum conditions of the reaction of double P-O and P-S coupling of tetraphosphortrisulphide to alcohol in the presence of Cu(II) butyrate yielding the esters of thiophosphoric, phosphoric and phosphorous acids have been established.

Р. Р. АБДРЕИМОВА, Г. С. ПОЛИМБЕТОВА

**ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ  
ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОГОЛИЗА  
ТЕТРАФОСФОРТРИСУЛЬФИДА  
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II, 0).  
Сообщение 3.**

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

*Предложен единый окислительно-восстановительный механизм процесса окислительного алкоголиза тетрафосфортрисульфида в присутствии соединений Cu(II) и Cu(0), включающий ключевые реакции восстановления соединения Cu(II) тетрафосфортрисульфидом до Cu(0) с образованием элементарноорганических продуктов и окисления Cu(0) тетрахлорметаном до соединения Cu(II).*

Низший сульфид  $P_4S_3$  легко подвергается окислительному алкоголизу в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана и соединений меди (II) (или медного порошка). Вне зависимости от природы катализатора основными продуктами реакции являются P(V) эфиры – триалкилтионфосфат  $P(S)(OR)_3$  **4** и триалкилфосфат  $P(O)(OR)_3$  **3**. В небольшом количестве также образуются производные P(III) – ди- и моноалкилфосфиты,  $P(O)H(OR)_2$  **1** и  $P(O)H(OH)(OR)$  **2**, установлено промежуточное формирование триалкилфосфита  $P(OR)_3$ . Благодаря присутствию катализаторов, побочного формирования токсичных газов  $H_2S$  и  $PH_3$  не происходит. Найдены оптимальные условия каталитической реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом и концентрации реагентов и растворителей, при которых достигается максимальная конверсия  $P_4S_3$  в элементарноорганические соединения. При дополнительном введении в каталитический раствор навески элементарной серы ( $S_8$ ) выход целевого продукта триалкилтионфосфата  $P(S)(OR)_3$  **4** возрастает до 60-65% [1, 2]. В настоящей работе предложены основные стадии и механизм реакции окисления  $P_4S_3$  тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах соединений меди (II) и медного порошка в инертной атмосфере.

**Обсуждение результатов**

В предыдущих сообщениях установлено, что окисление  $P_4S_3$  тетрахлорметаном в присутствии  $CuX_2$  ( $X = Cl, Br, асас, C_3H_7CO_2$ ) и медного порошка описывается одним и тем же уравнением:



На основании аналогичности кинетики накопления одних и тех же элементарноорганических продуктов сделан вывод об идентичности механизма реакции в присутствии катализаторов на основе Cu(II) и Cu(0). Как показали экспериментальные данные, в отсутствие катализатора реакция (1) протекает очень медленно, но некоторое количество P(III) и P(V) эфиров все-таки образуется. Тетрафосфортрисульфид, содержащий три P-P связи и шесть P-S связей длиной 223 и 206 пм, соответственно, является производным тетраэдрической молекулы белого фосфора  $P_4$  [3]. Известно, что белый фосфор окисляется тетрахлорметаном в спиртовых растворах, содержащих третичный амин, путем чередования стадий формирования и разложения комплексов с переносом заряда между фосфид-анионами и  $CCl_4$  [4, 5]. Можно предположить, что аналогичный механизм имеет и реакция стехиометрического окисления производного белого фосфора – сульфида  $P_4S_3$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии  $CuX_2$  механизм реакции (1) кардинально меняется. Хотя  $CCl_4$  остается формальным окислителем тетрафосфортрисульфида, ответственным за непосредственное взаимодействие с  $P_4S_3$  становится комплекс Cu(II), выполняющий роль катализатора-переносчика электронов от  $P_4S_3$  на  $CCl_4$ . Ключевыми реакциями каталитического процесса (1) являются восстановление  $CuX_2$  тетрафосфортрисульфидом (2) и окисление меди тетрахлорметаном (3):



В отличие от  $P_4$ , в молекуле  $P_4S_3$  атомы фосфора частично окислены серой. Как видно из уравнения (2), для окисления  $P_4S_3$  до трех молекул  $P(S)(OR)_3$  **4** и одной молекулы  $P(OR)_3$  должны быть транспортированы двенадцать электронов от атомов фосфора  $P_4S_3$  к тетрахлорметану через шесть молекул  $CuX_2$ . По аналогии с каталитической реакцией окисления  $P_4$  [6, 7], мы полагаем, что многостадийный процесс окисления  $P_4S_3$  катализатором  $CuX_2$  (2) начинается с координации  $ROH$  и  $P_4S_3$  на ионе  $Cu(II)$ . Вначале образуется комплекс  $CuX_2(ROH)_2$ , а затем к нему координируется молекула  $P_4S_3$  через одно из P-P ребер с формированием интермедиата **A** (Рис. 1).

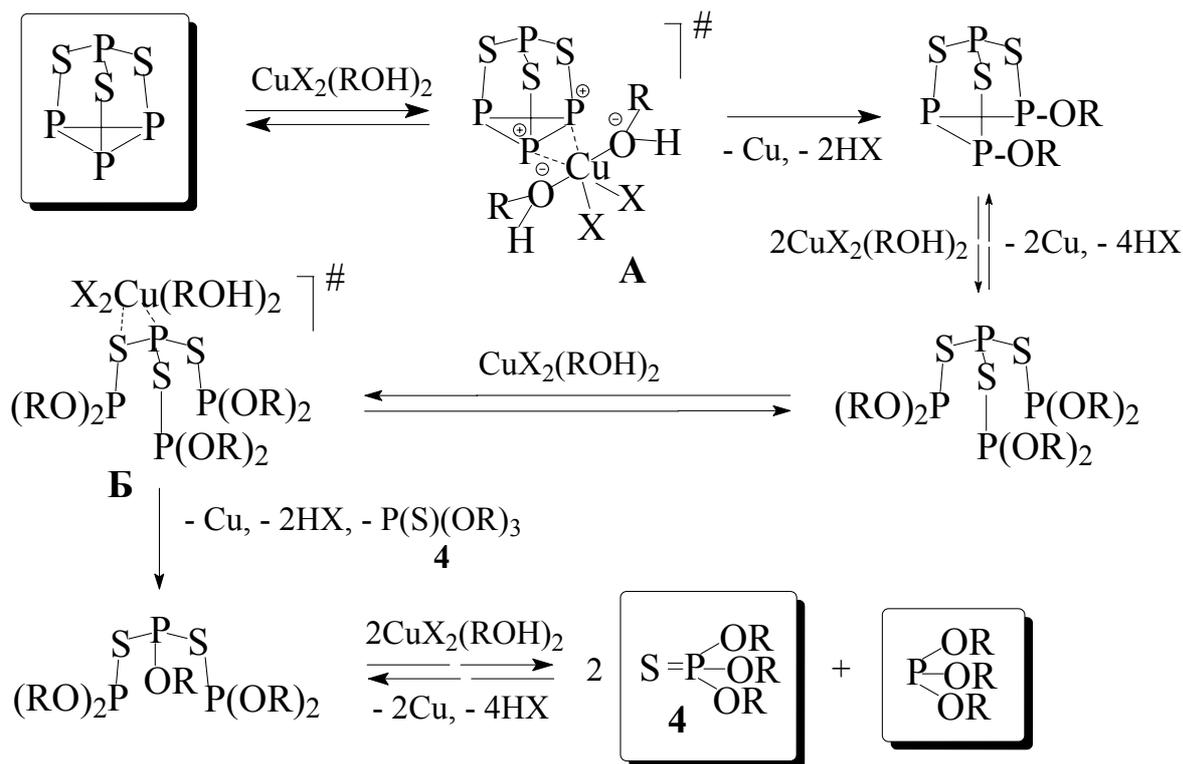
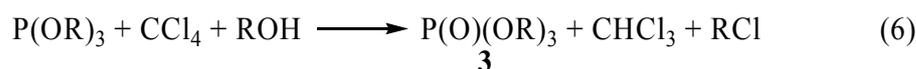
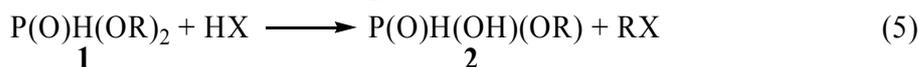
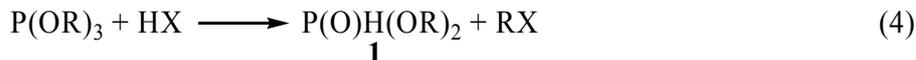


Рис. 1. Схема предполагаемого механизма реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии соединений  $Cu(II)$

Как и в спиртово-тетрафосфорных промежуточных комплексах  $Cu(II)$  [8, 9], в результате координации оба реагента активируются: увеличиваются эффективные положительные заряды на P-атомах, селективно ослабляется координированная P-P связь  $P_4S_3$ -лиганда, сильно поляризуется O-H связь  $ROH$ -лиганда. В промежуточном комплексе **A** последовательно протекают процессы образования двух алкоксид-ионов, а затем их нуклеофильной атаки на P-атомы с разрывом P-P связи и формированием двух P-OR связей. Для упрощения схемы механизма эти внутрисферные стадии на рис. 1 не показаны, а представлен только финальный двухэлектронный редокс-распад промежуточного комплекса **A**, в результате которого выделяется элементная медь, два эквивалента кислоты  $HX$  и циклический промежуточный диалкокситетрафосфортрисульфид  $P_2S_3(POR)_2$ . Окислительное алкоксилирование последнего диацидодиспиртовыми комплексами  $Cu(II)$  протекает быстрее, поскольку из-за раскрытия фосфорного цикла  $P_2S_3(POR)_2$  обладает значительно большей реакционной способностью, чем  $P_4S_3$ . Расщепление оставшихся P-P связей в  $P_2S_3(POR)_2$  с формированием ациклического промежуточного соединения  $P[SP(OR)_2]_3$  протекает через аналогичные стадии формирования комплексов с  $CuX_2(ROH)_2$  и их редокс-распада. Фосфорорганический интермедиат  $P[SP(OR)_2]_3$  образует с  $CuX_2(ROH)_2$  промежуточный комплекс **B**, в результате двухэлектронного редокс-распада которого расщепляется первая P-S связь и выделяются среди прочих молекулы  $P(S)(OR)_3$  **4** и промежуточного соединения  $P(OR)[SP(OR)_2]_2$ . Этот интермедиат подвергается дальнейшему окислительному алкоксилированию комплексами

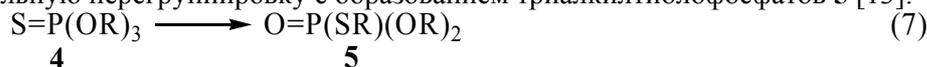
$\text{CuX}_2(\text{ROH})_2$  с разрывом еще двух P-S связей и формированием двух молекул триалкилтионфосфата  $\text{P}(\text{S})(\text{OR})_3$  **4** и одной – триалкилфосфита  $\text{P}(\text{OR})_3$ .

Эфиры фосфористой и фосфорной кислот образуются при взаимодействии триалкилфосфита с компонентами реакционного раствора. В присутствии кислоты, генерированной *in situ*,  $\text{P}(\text{OR})_3$  деалкилируется до диалкилфосфита **1** (4), а ацидолиз продукта **1** приводит к формированию моноалкилфосфита **2** (5) [10]. Окисление  $\text{P}(\text{OR})_3$  тетрахлорметаном дает триалкилфосфат **3** (6) [4].



Катализатор возвращается в следующий цикл в результате окисления восстановленной меди тетрахлорметаном (3). В присутствии пиридина эта реакция идет достаточно быстро [11]. Каталитическая реакция окисления  $\text{P}_4\text{S}_3$  тетрахлорметаном до эфиров фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот стимулируется более высокой энергией образующихся P-O, P=O, P=S связей по сравнению с энергией расщепляющихся P-P, P-S связей тетрафосфортрисульфида (335, 544, 335 и 201, 207 кДж/моль, соответственно) и большими значениями стандартных редокс-потенциалов переходов Cu(II) в Cu (0,337 В) [3] и  $\text{CCl}_4$  в  $\text{CHCl}_3$  (0,541 В) [12].

Известно, что триалкилтионфосфаты **4** в присутствии кислот Льюиса легко вступают в тион-тиольную перегруппировку с образованием триалкилтиолофосфатов **5** [13]:



В отличие от **4**, тиолы **5** образуют с кислотами Льюиса достаточно прочные комплексы [13]. Очевидно, загустевание каталитического раствора связано с перегруппировкой образовавшегося эфира **4** под действием катализаторов и образованием комплексов **5** с  $\text{CuX}_2$ :



Очевидно, некоторая часть триалкилтионфосфата **4** остается в виде комплексов с катализатором даже после разрушения осадка толуолом. При дополнительном введении  $\text{S}_8$  выход триалкилтионфосфата **4** растет из-за окисления промежуточного триалкилфосфита серой. В результате окислительного присоединения серы к  $\text{P}(\text{OR})_3$  происходит расщепления связи S-S в кольце  $\text{S}_8$  и образование нуклеофильных атомов серы (Рис. 2):

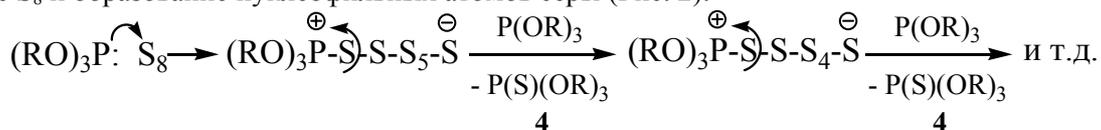


Рис. 2. Схема механизма окисления триалкилфосфита элементарной серой

Присоединение следующей молекулы  $\text{P}(\text{OR})_3$  приводит к выделению  $\text{P}(\text{S})(\text{OR})_3$  **4**., а семикратное повторение этого цикла приводит к полному разрушению циклической молекулы  $\text{S}_8$  [13]. Движущими силами превращения среднего фосфита в эфир тиофосфорной кислоты являются энергетически выгодное образование P=S группы и достаточно высокий стандартный потенциал перехода S в  $\text{S}^{2-}$  (0,142 В) [3].

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что медный порошок является лишь прекурсором истинного катализатора – хлорида меди (II). Поскольку тетрахлорметан способен легко окислять металлическую медь в среде пиридина [11], при введении медного порошка в реакционный раствор происходит быстрое окисление Cu до  $\text{CuCl}_2$  по уравнению аналогичному уравнению (3). В этом случае дихлорид меди становится ответственным за стадию окисления  $\text{P}_4\text{S}_3$  с образованием элементарноорганических продуктов (2).

Таким образом, предложен единый механизм реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии катализаторов на основе Cu(0) и

Cu(II). В обоих случаях каталитический процесс окислительного алкоголиза  $P_4S_3$  протекает через ключевые реакции восстановления  $CuX_2$  тетрафосфортрисульфидом с образованием элементарноорганических продуктов и окисления выделяющейся (или добавленной) элементной меди тетрахлорметаном до  $CuX_2$ . В свою очередь, первая ключевая реакция восстановления  $CuX_2$  тетрафосфортрисульфидом протекает через стадии формирования ряда промежуточных комплексов Cu(II) с ROH и  $P_4S_3$  (или продуктами его неполного окисления), активации реагентов в координационной сфере в отношении окислительного P-O и P-S сочетания друг с другом и двухэлектронного редокс-распада этих промежуточных комплексов, сопровождающегося восстановительным элиминированием меди и образованием элементарноорганических продуктов.

**Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект К-1284.2).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдреймова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2012. № 4. С. 26.
2. Абдреймова Р. Р., Ибраимова Ж. У., А.К. Борангазиева, Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2012. № 4. С. 30.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
4. Леманн Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
5. Riesel L. // Z. Chem. 1979. В. 19. S. 161.
6. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R. // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. С. 289.
7. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R., Akbaeva D. N. // Кин. кат. 1995. Т. 36, № 1. С. 103.
8. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R., Doroshkevich D. M. // Теор. exper. хим. 1991. Т. 27, № 6. С. 659.
9. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R., Doroshkevich D. M. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 4. С. 304.
10. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
11. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.
12. Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.
13. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971. 352 с.

#### REFERENCES

- 1 Abdreimova R.R., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G.S. *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2012**, № 4. С. 26.
- 2 Abdreimova R.R., Ibraimova Zh. U., Borangazieva A.K., Polimbetova G.S. *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2012**, № 4. С. 26.
- 3 Huheey J. E. Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity. *New York: Harper & Row publishers*, **1987**, 696.
- 4 Lemann G.-A. *Khimia i primenenie fosfororganicheskikh soedineniy: tez. dokl. yubileinoy 6 konf. 1977. Kiev: Naukova dumka*, **1981**, 194 (in Russ.).
- 5 Riesel L. *Z. Chem.*, **1979**, 19, 161.
- 6 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., *Zh. obshz. Khim.*, **1993**, 63, 289 (in Russ.).
- 7 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., Akbaeva D. N., *Kin.cat.*, **1995**, 36, 103 (in Russ.).
- 8 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., Doroshkevich D. M., *Teoret. Experim. Khim.*, **1991**, 27, 659 (in Russ.).
- 9 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., Doroshkevich D. M., *Koord. Khim.*, **1994**, 20, 304 (in Russ.).
- 10 Fakhraian H., Mirzaei A. *Org. Proc. Res. Develop.*, **2004**, 8, P. 401.
- 11 Letuchii Ya. A., Lavrent'ev I. P., Khidekel M. L., *Izv. AN SSSR, ser. khim.*, **1980**, 6, 1399 (in Russ.).
- 12 Abdreimova R.R., Faizova F. Kh., Shakhmanov O. P., Polimbetova G.S., *Izv. NAN RK. ser. khim.*, **2012**, 1, 68 (in Russ.).
- 13 Nifant'ev E.E. *Khimia fosfororganicheskikh soedineniy. Moskva: Izd. MGU*, **1971**, 352 (in Russ.).

Әбдірейімова Р. Р., Польшбетова Г. С.

#### МЫС (II, 0) ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ҚАТЫСУЫНДА ТЕТРАФОСФОРҮШСУЛЬФИДІНІҢ ТОТЫҒУ АЛКОГОЛИЗ ҮДЕРІСІНІҢ НЕГІЗГІ РЕАКЦИЯЛАРЫ ЖӘНЕ БОЛЖАМДЫ МЕХАНИЗМІ. 3 Хабарлама

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалақ катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Cu(II) қосылыстарының тетрафосфорүшсульфидпен элементарорганикалық өнімдер түзе тотықсыздануы және Cu(0)-дің Cu(II)-ге дейін тетрахлорметанмен тотығуы түйінді реакцияларынан тұратын, Cu(II) және Cu(0) қосылыстарының қатысуында тетрафосфорүшсульфидінің тотығу алкоголизі үдерісінің бірыңғай тотығу – тотықсыздану механизмі ұсынылды.

*Abdreimova R. R., Polimbetova G. S.*

KEY REACTIONS AND SUPPOSED MECHANISM OF THE PROCESS  
OF OXIDATIVE ALCOHOLYSIS OF TETRAPHOSPHORTRISULPHIDE  
IN THE PRESENCE OF COPPER (II, 0) COMPOUNDS. Communication 3.

JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty

The unified redox mechanism for the process of oxidative alcoholysis of tetraphosphortrisulphide in the presence of Cu(II) and Cu(0) compounds including key reactions of the reduction of Cu(II) compound by tetraphosphortrisulphide to Cu(0) yielding organoelement products and the oxidation of Cu(0) by tetrachloromethane to Cu(II) compound has been suggested.

УДК 54183.03;665.64.097.3;553.611

Л.Д. ВОЛКОВА, Н.А. ЗАКАРИНА,  
В.А. ЯСКЕВИЧ, А.Р. БРОДСКИЙ, Ш.Ж. АЙТУГАНОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АКТИВНОСТЬ В КРЕКИНГЕ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЙ-ЖЕЛЕЗНОГО СТОЛБЧАТОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г. Алматы

*Приведены данные физико-химических исследований катализаторов крекинга углеводородного сырья на основе биоксидных алюминий – железных пилларированных монтмориллонитов. С помощью мессбауэровской спектроскопии показано, что у наиболее активного в крекинге КГФ катализатора с соотношением Al/Fe = 1:1, возможно частичное замещение алюминием железа в первой координационной сфере и присутствие оксида железа на поверхности. Показана также повышенная кислотность оптимальных в крекинге образцов.*

В практике каталитической нефтепереработки все более широкое распространение получают катализаторы на основе пилларированных глин, которые выступают не только в роли матрицы, но и активных составляющих композитных катализаторов. Кроме монооксидных используются и биоксидные композитные системы, синтезируемые из слоистых алюмосиликатов пилларированием смешанными полигидроксикомплексами. Так, одновременное присутствие ионов железа и алюминия в слоистом силикате значительно улучшает такие характеристики контактов, как термостабильность, величина удельной поверхности, особенно востребованные в каталитическом крекинге, кроме того, свойства таких материалов зависят от соотношений алюминия и железа [1-4].

При соотношении  $Fe/Al < 0,5$  железо встраивается в структуру полигидроксиокатиона алюминия и находится в виде  $[FeO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , а при  $Fe/Al > 0,5$  железо и алюминий находятся в виде смеси полиоксокатионов [2]. В присутствии ионов  $Al^{3+}$  соли железа(III) гидролизуются, образуя гидроксиокомплексы с высокоупорядоченной структурой [3], в тоже время структура смешанных Al-Fe-полигидроксиокомплексов определяется условиями направленного гидролиза солей металлов [3, 4].

Взаимодействие катионов в межслоевом пространстве глин при термообработке приводит к образованию биоксидных структур, активных в различных каталитических процессах [5].

В соответствии с [5, 6] методы БЭТ, РФА и мессбауэровская спектроскопия являются наиболее информативным и важным для характеристики пилларированных материалов и пилларированных глин в частности. Кроме того, Fe-Al – биоксидные композиты, которые были ранее использованы в крекинге фракций нефти [7] – удобные объекты для мессбауэровской спектроскопии.

В данной работе приведены данные по определению состояния железа в активированном НММ из натриевой формы, пилларированном смесью гидроксиокомплексов алюминия и железа при их различных соотношениях.

### Экспериментальная часть

Синтез биоксидных AlFeNaНММ- образцов из Na-формы монтмориллонита проводился по методике, описанной в [7]. Текстуальные характеристики катализаторов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, содержание кислотных центров (к.ц.) и их силу – методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, состояние железа в Fe-Al – пилларированных образцах NaНММ – методом мессбауэровской спектроскопии. Соотношение Al/Fe варьировали в интервале от 10:1 до 1:5. Суммарное содержание катионов Al и Fe в пилларирующем растворе составляло 2,5 ммоль/г NaНММ. Активности пилларированных образцов исследованы в крекинге КГФ с интервалом кипения 205 – 350°C в реакторе проточного типа со стационарным слоем гранулированного катализатора. Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы: образец 1 с соотношением Al/Fe=1/1, образец 2 – Al/Fe=1/1, но с добавлением HCeY-цеолита, образец 3 – Al/Fe=1/5, образец 4 с Al/Fe=5/1.

### Результаты и их обсуждение

Данные по активности синтезированных бescеолитных и HY-цеолитсодержащих катализаторов на основе AlFeNaHMM в крекинге КГФ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Материальный баланс крекинга КГФ на AlFeNaHMM и AlFeNaHMM+HY с различными соотношениями Al/Fe

Продукты, %	Al/Fe=10/1	Al/Fe=5/1	Al/Fe=1/1	Al/Fe=1/5
Газ	23,1 (17,8)	22,1 (15,9)	20,1 (16,0)	23,5 (17,1)
Бензин(н.к.-205оС)	35,5 (40,5)	37,4 (42,0)	39,6 (45,5)	36,0 (40,5)
Кокс	5,7 (5,7)	5,2 (5,3)	4,8 (5,3)	4,3 (5,1)
Остаток+потери	36,2 (36,0)	34,8 (36,8)	35,5 (33,2)	36,2 (37,3)
Итого	100 (100)	100 (100)	100 (100)	100 (100)
Конверсия	63,8 (64,0)	66,8 (64,2)	64,5 (66,8)	63,8 (62,7)
Октановое число	76 (80)	76 (80)	80 (80)	83 (80)
Селективность по бензину	54,8 (63,3)	56,0 (65,4)	61,4 (68,1)	56,4 (64,6)
Примечание: в скобках приведены данные для катализаторов с добавлением HY-цеолита				

Наибольшей активностью в крекинге КГФ, как это следует из данных таблицы 1, отличаются бescеолитные и цеолитсодержащие образцы с соотношением Al/Fe, равным 1:1. Выход бензина составляет 39,6 и 45,5%, соответственно, с селективностями по выходу бензина 61,4 и 68,1%.

Рассмотрим зависимости активностей образцов от их структурных (таблица 2) и кислотных (таблица 3) характеристик.

Таблица 2. Текстульные характеристики пилларированных глин по данным низкотемпературной адсорбции азота

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>адс</sub> , см <sup>3</sup> /г	R, нм	% пор	
				Микро<2 нм	Мезо>2-8 нм
AlFe(10/1)NaHMM	126,9	0,188	1,2-8,0	11,9	88,1
AlFe(5/1)NaHMM	101,1	0,286	1,0-8,0	9,9	90,1
AlFe(1/1)NaHMM	78,7	0,100	1,0-11,0	28,2	71,8
AlFe(1/1)NaHMM+HY	95,5	0,140	1,0-8,0	21,1	78,9
AlFe(1/5)NaHMM	108,1	0,292	1,0-7,5	10,8	89,2

Анализ данных микропористой структуры исследуемых глин и цеолитных катализаторов на основе оптимальной матрицы с соотношением Al/Fe=1/1 показывает, что указанные образцы отличаются значительным содержанием микропор 28,2 и 21,1% и, следовательно, этот факт не может объяснить повышенную активность образцов в крекинге КГФ. Другая возможная причина различий в активности контактов – их кислотность. Результаты измерений кислотностей Al-Fe-композигов – в таблице 3.

Сопоставление результатов крекинга КГФ и кислотностей исследуемых катализаторов свидетельствует о корреляции активности с суммарным содержанием средних и сильных кислотных центров (к. ц.). В наиболее активных катализаторах с соотношением Al/Fe=1/1 относительное содержание к.ц. значительно выше, чем в других катализаторах и может достигать 62-65.5% (табл.3). Абсолютное количество к.ц. также выше в наиболее активных системах. Другой фактор, который необходим при синтезе катализаторов крекинга – тип взаимодействия алюминия с железом в биоксидном столбчатом монтмориллоните и влияние образующихся структур на активность.

Таблица 3. Кислотные характеристики биоксидных AlFeNaHMM – пилларированных материалов

Образец	Содержание	Кислотные центры			
		Слабые (до 200°C)	Средние	Сильные (>300°C)	Общая к-ность
AlFe(10/1) NaHMM	%	43,5	20,3	26,2	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	100,0	69,7	60,2	229,9
AlFe(5/1) NaHMM	%	52,0	30,1	17,9	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	105,2	60,9	36,3	202,4
AlFe(1/1) NaHMM	%	34,5	32,0	33,5	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	61,3	58,3	59,3	176,9
AlFe(1/1) NaHMM+HY	%	38,0	34,0	28,0	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	72,1	64,4	53,4	189,9
AlFe(1/5) NaHMM	%	41,1	35,7	23,2	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	77,2	67,0	43,6	187,8

С помощью Мессбауэровской спектроскопии для образцов HMM (образцы 1–4) пилларированных гидрокомплексами алюминия и железа были получены данные по электронному состоянию железа. Мессбауэровские спектры образцов, снятые при 23 °С, показаны на рис.1. Источником служил Co-57 в хrome, активностью 100 мКи, спектры обрабатывались методом «наименьших квадратов», данные их обработки – в таблице 4. Изомерные сдвиги ( $\delta E_1$ ) приведены относительно  $\alpha$ -Fe,  $\Delta E_Q$  – квадрупольное расщепление,  $H_{эфф}$  – эффективное магнитное поле на ядре железа,  $S$  – относительное содержание.

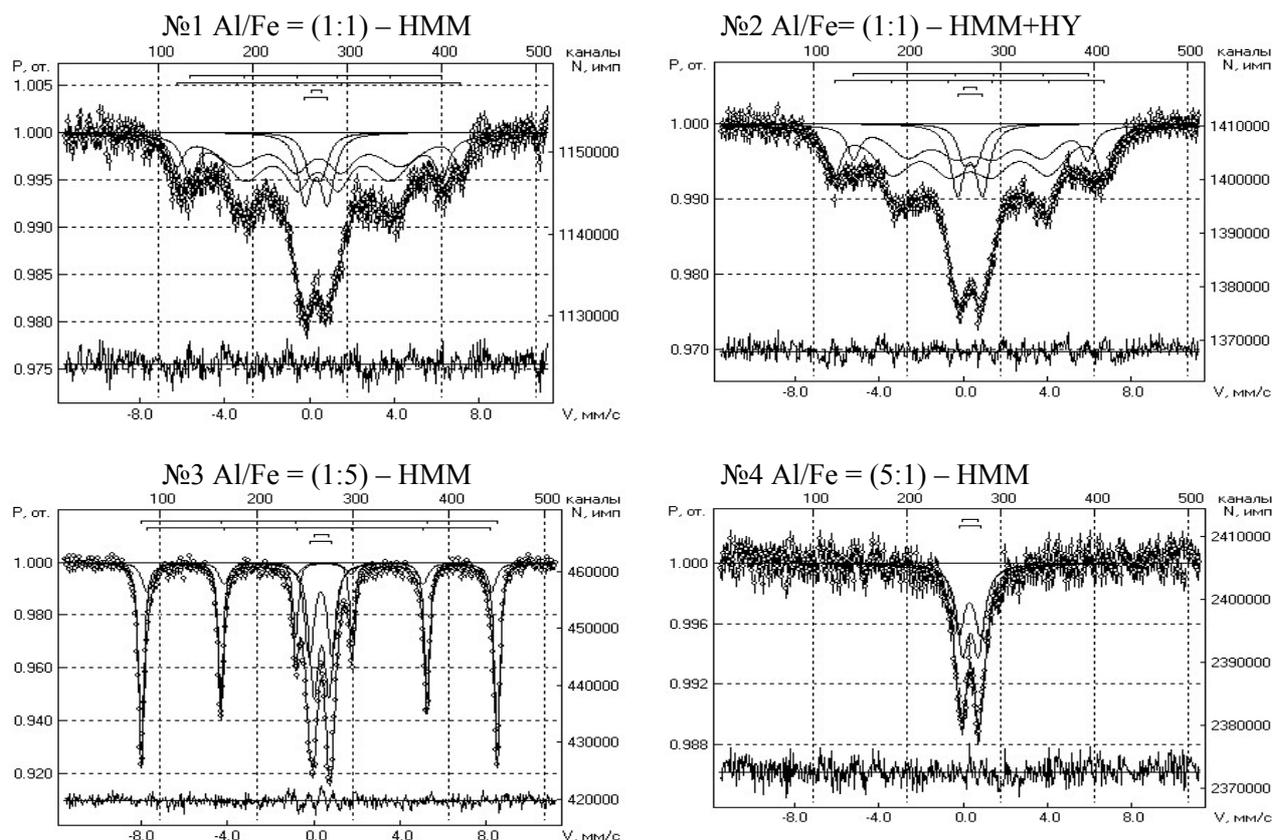


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов Таганского монтмориллонита пилларированных смесью полигидрооксационов алюминия и железа

Спектры всех исследованных железосодержащих образцов содержат дублеты параметры которых характерны для ионов железа в гидроксидах Fe(III) [4-6], что может свидетельствовать о неполном разложении гидрокомплексов железа и алюминия. У образцов №1 и №2 с соотношением

Al:Fe=1:1 и образца №3 зафиксировано возможное замещение железа алюминием в первой координационной сфере. Что касается образцов №1 и №2, то именно на катализаторах с таким соотношением металлов наблюдается повышенный выход бензина. О возможности изоморфного замещения в аналогичных системах свидетельствуют данные работы [6]. Спектр образца №3 Al/Fe=1:5 с максимальным содержанием железа можно охарактеризовать как наложение линий, относящихся к ионам  $Fe^{3+}$  в магнитоупорядоченном состоянии и двух дублетов. Первая группа характерна для ионов  $Fe^{3+}$  в составе  $\alpha-Fe_2O_3$ . Об этом свидетельствует величина эффективного магнитного поля на ядрах железа ( $H_{эф} = 512$  кЭ), близкая к значениям кристаллического оксида железа (515 кЭ) [8]. Понижение значения  $H_{эф}$  для второго секстета может быть вызвано замещением в кристаллической решетке  $\alpha-Fe_2O_3$  железа металлом, стоящим в периодической системе слева, например, алюминием [9] или малыми размерами частиц  $\sim 100-200$  Å оксида Fe(III) на поверхности носителя [10]. Дублеты могут относиться к  $\gamma-FeOOH$  (лепидокрокит) или  $\beta-FeOOH$  (акагонит), возможно их смеси. В то же время это могут быть и мелкодисперсные менее 80 – 100 Å частицы магнитоупорядоченных форм железа (III).

Таблица 4. Параметры мессбауэровских спектров и относительное содержание различных форм железа в Al-Fe-пилларированных образцах

Образец	$\delta E_I$ , мм/с	$\Delta E_Q$ , мм/с	$H_{эф}$ , кЭ	S, %	Комментарии
№1 Al/Fe – NaНММ(1/ 1)	0.35	-0.11	370	38	Форма, по параметрам близкая к $\alpha-FeOOH$ (гётит)
	0.44	-0.06	415	38	$\varepsilon-FeOOH$ замещённый с общей формулой $(Fe_{1-x}M_x)OOH$ , М – металл, стоящий от Fe слева в периодической системе, например, Al, (у не замещённого – $\varepsilon-FeOOH$ параметры следующие: $\delta E_I = 0.49$ (мм/с), $H_{эф} = 470$ кОе, $\Delta E_Q = -0.12$ (мм/с)).
	0.33 0.32	0.52 1.06		9 15	Форма по параметрам близкая к $\gamma-FeOOH$ (лепидокрокит) или $\beta-FeOOH$ (акагонит), возможно, смесь. Это могут быть и мелкодисперсные менее 80 – 100 Å частицы магнитоупорядоченных форм железа (III)
№2 Al/Fe- NaНММ+ НУ(1/1)	0.41	-0.18	347	30	$\alpha-FeOOH$ (гётит) – замещённый с общей формулой $(Fe_{1-x}M_x)OOH$ , М – металл, стоящий от Fe слева в периодической системе, например, Al, (у не замещённого – $\alpha-FeOOH$ параметры следующие: $\delta E_I = 0.37$ (мм/с), $H_{эф} = 380$ кОе, $\Delta E_Q = -0.26$ (мм/с))
	0.42	-0.05	400	48	$\varepsilon-FeOOH$ замещённый с общей формулой $(Fe_{1-x}M_x)OOH$ , М – металл, стоящий от Fe слева в периодической системе, например, Al (у не замещённого – $\varepsilon-FeOOH$ параметры следующие: $\delta E_I = 0.49$ (мм/с), $H_{эф} = 470$ кОе, $\delta E_I = -0.12$ (мм/с)).
	0.34 0.33	0.58 1.20		8 14	Форма по параметрам близкая к $\gamma-FeOOH$ (лепидокрокит) или $\beta-FeOOH$ (акагонит), возможно, смесь. Это могут быть и мелкодисперсные менее 80 – 100 Å частицы магнитоупорядоченных форм железа (III)
№3 Al/Fe NaНММ (1/5)	0.37	-0.22	513	44	$\alpha-Fe_2O_3$
	0.40	-0.21	495	15	$\alpha-Fe_2O_3$ – замещённый с общей формулой $(Fe_{1-x}M_x)_2O_3$ , М – металл, стоящий от Fe слева в периодической системе, например, Al или частицы малого размера $\sim 100-200$ Å
	0.36 0.32	0.70 1.05		24 17	Форма по параметрам близкая к $\gamma-FeOOH$ (лепидокрокит) или $\beta-FeOOH$ (акагонит), возможно, смесь. Это могут быть и мелкодисперсные менее 80 – 100 Å частицы магнитоупорядоченных форм железа (III)
№4 Al/Fe NaНММ (5/1)	0.35	0.75		55	Форма по параметрам близкая к $\gamma-FeOOH$ (лепидокрокит) или $\beta-FeOOH$ (акагонит), возможно, смесь. Это могут быть и мелкодисперсные (80 – 100 Å) частицы магнитоупорядоченных форм железа (III)
	0.32	1.02		45	

Необходимо отметить, что по данным [11] для пилларированного FeMM с концентрацией 5 ммоль  $\text{Fe}^{3+}$ /г наблюдался лишь дублет, отвечающий  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, соотношение алюминия и железа в смешанном гидроксокомплексе при пилларировании монтмориллонита оказывает существенное влияние на формирование активной каталитической фазы алюминий-железосодержащего композитного катализатора.

Резюмируя, можно заключить, что присутствие частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности наряду со столбцами в межслоевом пространстве является весьма вероятным. Образование  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к снижению общей кислотности, уменьшает суммарное содержание средних и сильных кислотных центров и, как следствие, ведет к снижению крекирующей активности катализаторов по выходу бензина. В то же время при равных количествах Al и Fe в пилларирующем растворе возможно частичное замещение железа алюминием в первой координационной сфере с образованием замещенных оксидов, обладающих повышенной кислотностью с преобладанием средних и сильных кислотных центров, что, напротив, приводит к росту выхода бензина при крекинге КГФ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Storaro L., Lenarde M., Gazerla R. et al. Preparation of hydroxyl Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. // *Microporous Materials*.-1997.-V.6, №2.-P.55-114.
2. Zhao D., Wang G., Yang Y. et al. Preparation and characterization of hydroxyl Fe-Al pillared clays. // *Clay and Clays Minerals*.- 1993.-V.41, №3.-P.317-327.
3. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е. и др. Влияние смешанных гидроксокомплексов Fe/Al на пористую структуру монтмориллонита // *Коллоидный журнал*.-1999.-Т.6, №5.-С.687-692.
4. Шуваева М.А., Литвяк Г.С., Вариек В.А. Приготовление железосодержащих катализаторов нанесенного типа из раствора  $\text{FeSO}_4$ : влияние природы носителя // *Кинетика и катализ*.- 2009.-Т.50, №6.- С.910-913.
5. Gil A., Korili S.A., Trujillano R. et al. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. // *Applied Clay Science*. – 2011. -V.53.-P.97-105.
6. Bakas T., Moukarika A., Papaefthymiou V. et al. Redox treatment of on Fe/Al pillared montmorillonite. A Messbauer study. // *Clay and clays minerals*.-1994.-V.42.- P.634-642.
7. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Махатова Г.М., Айтуганова Ш.Ж. Биоксидные железо-алюминиевые монтмориллониты в крекинге фракций нефти. // *Изв. НАН РК. Серия хим.*- 2008, №3.-С.7-12
8. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М:1974, 280с.
9. Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М: *Металлургия*, 1982, 144с.
10. Кузнецов В.И., Криворучко О.П., Юрченко Е.Н. Нанесенные железосодержащие катализаторы. // *Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук.*-1986.-Т.1.- С.36-42.
11. Belaroui L.S., Millet J.M.M. et all. Characterization of lalithe, a new bentonite-type Algerian clay for intercalation and catalysts preparation. // *Catalysis Today*. – 2004.-V.89.- P.279-286.

## REFERENCES

1. Storaro L., Lenarde M., Gazerla R. et al. // *Microporous Materials*, **1997**, 6, 2, 55-114 (in Eng.)
2. Zhao D., Wang G., Yang Y. et al. // *Clay and Clays Minerals*, **1993**, 41, 3, 317-327 (in Eng.)
3. Panasyugin A.S., Ratko A.I., Trofimenko A.I. i dr. // *Kolloidnyi zhurnal*, **1999**, 6, 5, 687-692 (in Russ.)
4. Shuvaeva M.A., Litvyak G.C., Variyek V.A. // *Kinetika i katalis*, **2009**, 50, 6, 910-913 (in Russ.)
5. Gil A., Korili S.A., Trujillano R. et al. // *Applied Clay Science*, **2011**, 53, 97-105 (in Eng.)
6. Bakas T., Moukarika A., Papaefthymiou V. et al. // *Clay and clays minerals*, **1994**, 42, 634-642 (in Eng.)
7. Zakarina N.A., Volkova L.D., Machatova G.M., Aituganova Sh. Zh. // *Izvestija NAN RK. Serija himicheskaja*, **2008**, 3, 7-12 (in Russ.)
8. Karyakin Ju.V., Angelov I.I. *Chistie chemichskie veschestva M:1974*, 280. (in Russ.)
9. Litvinov V.S., Karakishev S.D., Ovchinnikov W.Ja. *Yadernay gamma-resonansnaya spektroskopiya splavov M:Metallurgiya*, **1982**, 140. (in Russ.)
10. Kusnezov V.I., Krivoruchko O.P., Yurchenko E.N. // *Izvestija S.O. A.N. SSSR, zer. Chem.*-**1986**, 1, 36-42 (in Russ.)
11. Belaroui L.S., Millet J.M.M. et all. // *Catalysis Today*, **2004**, 89, 279-286 (in Eng.)

*Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Яскевич В.А., Бродский А.Р., Айтүганова Ш.Ж.*

БАҒАНАЛЫ АЛЮМИНИЙ – ТЕМІРЛІ МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІ  
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ  
СИПАТТАМАСЫ ЖӘНЕ КРЕКИНГТЕГІ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Биототықты алюминий-темірлі пилларирленген монтмориллонит негізіндегі көмірсутекті шикізаттар крекингісі катализаторларының физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері берілген. Мессбауэрлік

спектроскопияның көмегімен, крекингтегі ең белсенді КГФ катализаторларының Al/Fe=1:1 қатынасы бойынша алюминийдің темірді бірінші координаттық сферада және беттіктегі темір тотығының қатысуымен жеке орын басудың бар екені көрсетілді. Сонымен қатар оңтайлы үлгілердің крекингінде жоғарғы қышқылдылық көрсетілді.

*Volkova L.D., Zakarina N.A., Yaskevich V.A., Brodsky A.R., Aituganova Sh.Zh.*

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND ACTIVITY IN CRACKING OF COMPOSITE CATALYSTS BASED ON ALUMINUM-IRON PILLARED MONTMORILLONITE

The data of physico-chemical studies of catalytic cracking catalysts of the hydrocarbon raw based on pillared by dioxide aluminum – iron montmorillonites. Partial replacement of iron by aluminum in the first coordination sphere and the presence of iron oxide on the surface was shown by the method of Mössbauer spectroscopy for the most active catalyst with the ratio Al / Fe = 1:1 in the cracking of the KGF. Also the high acidity of these samples is shown.

УДК 541.128.12:547.241

С. КЕЙІНБАЙ, Г.С. ПОЛИМБЕТОВА, Р.Р. АБДРЕИМОВА,  
А.К. БОРАНГАЗИЕВА, Ж.У. ИБРАИМОВА, Г.О. БУГУБАЕВА

## АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИДА МЕДИ В СПИРТЕ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

*Методами волюмометрии, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии исследована реакция окислительного алкоголиза фосфида меди в бутиловом спирте при 50-70°C в атмосфере кислорода. Установлено, что основными продуктами реакции являются дибутилфосфит и трибутилфосфат. Обнаружен автокатализ реакции образующимся дихлоридом меди. Показано промотирующее воздействие хлористого водорода на скорость реакции и выход фосфорорганических продуктов.*

Эфиры кислот фосфора широко используются в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из минерального сырья и отходов атомной энергетики, антипиренов, антистатиков, био- и фармапрекурсоров. Мировое производство эфиров составляет десятки тысяч тонн в год. Промышленная технология эфиров кислот фосфора основана на хлорировании желтого фосфора до  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $POCl_3$  и последующего их алкоголиза. Способ многостадийный и связан с образованием трудноутилизируемых токсичных отходов [1]. Применение катализаторов, менее токсичных реагентов, чем хлор, способствует развитию экологически чистых процессов и приводит к повышению активности и селективности процессов, сокращению побочных продуктов [2]. Экологически чистым и перспективным способом получения эфиров кислот фосфора является использование в качестве окислителя молекулярного кислорода, а в качестве фосфорилирующего агента – фосфида меди ( $Cu_3P$ ). Фосфид меди на практике не используется для синтеза эфиров кислот фосфора, которые в основном получают из желтого фосфора. Известен способ получения триалкилфосфатов путем электролиза фосфида меди в спиртовых растворах, насыщенных хлористым водородом [3].

Нами разработан каталитический способ получения эфиров кислот фосфора, основанный на реакции прямого окисления фосфида меди кислородом в спиртовых растворах ацидокомплексов меди(II). Установлена высокая активность галогенидов меди и промотирующее воздействие ионов водорода на скорость и селективность каталитического процесса [4]. Целью настоящего исследования является установление кинетических закономерностей и механизма аэробного окисления фосфида меди в спиртовых растворах хлористого водорода без добавки катализатора.

### Экспериментальная часть

Реакцию аэробного окисления  $Cu_3P$  в спирте изучали волюмометрическим, потенциометрическим и хроматографическим методами на замкнутой изотермической установке в реакторе типа «каталитическая утка» с потенциометрическим устройством и газометрическими бюретками, заполненными кислородом. В реактор объемом 150 см<sup>3</sup> заливали бутанол-толуольный раствор  $HCl$  (10-15 мл), продували кислородом, а затем вводили навеску фосфида меди. В ходе опыта измеряли потенциал реакционного раствора на текущий момент времени, скорость поглощения кислорода ( $W$ , М/мин), количество расходуемого  $O_2$  (М) и отбирали пробы раствора для хроматографического анализа. Методика эксперимента подробно описана в [5]. Спиртовый раствор  $HCl$  готовили путем насыщения абсолютированного спирта сухим хлористым водородом, который получали взаимодействием соляной кислоты с серной.

Чистоту исходного фосфида меди определяли методами атомно-адсорбционной спектроскопии и лазерного микроанализа. Использованный для опытов  $Cu_3P$  содержал менее 1% примесей Si, Mn, Mg, Ca, Pb, Ag, Be. Максимальный диаметр частиц порошка  $Cu_3P$  и площадь поверхности, измеренные счетчиком Коултера, составляли соответственно 47,5 мкм и 841,4 см<sup>2</sup>/г. Фосфорный реагент  $Cu_3P$  исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии (ЭМ) и ЭПР – спектроскопии. РФА фосфида меди показал рефлексы 2.00; 1.95; 2.08; 2.48 Å, характерные для фазы  $Cu_3P$ ; ЭПР-спектр – имел широкий ( $\Delta H = 1185$  гаусс) неспецифичный сигнал небольшой интенсивности (0.17 у.ед.) с  $g$  – фактором 2.27, свидетельствующий о наличии

парамагнитных примесей меди (II). В  $\text{Cu}_3\text{P}$  медь находится в основном в виде  $\text{Cu}^+$ , которая не является парамагнитной и не дает ЭПР-сигнала. По данным ЭМ порошок фосфида меди характеризуется наличием трех фаз: 1 – разрозненные частицы и плотные агрегаты из полупрозрачных частиц размером 20-30 нм с набором рефлексов, соответствующих  $\text{Cu}$ ; 2 – плотные агрегаты, составленные из частиц с минимальными размерами от 5 нм и более с набором сильных и слабых рефлексов, отнесенных к смеси фаз  $\text{Cu}_3\text{P}$  в двух модификациях; 3 – плотный агрегат, по краям которого наблюдаются частицы размером от 10-15 нм до 20-30 нм с набором рефлексов, характерных для смеси фаз:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , альфа –  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{P}$ .

Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам осуществляли на хроматографе GC – 2010 Plus, оборудованного пламенно-ионизационным детектором и капиллярными колонками SupelcoSMS (30м x 0,25мм) фирмы «Shimadzu». В качестве газоносителя использовали водород. Начальные и конечные температуры 120 и 220°C, начальное и конечное время 0 – 7 мин, соответственно. Скорость нагревания 25°C/мин, температура детектора 300°C. В изученных условиях продукты окисления спиртов не обнаружены, кислород расходуется только на окисление фосфида.

### Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что при добавлении  $\text{Cu}_3\text{P}$  в бутанол-толуольные растворы и интенсивном перемешивании при 50-70°C в течение 4-6 часов протекает прямое окисление фосфида меди кислородом с образованием смеси дибутилфосфита  $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OBU})_2$  **1** и трибутилфосфата  $\text{P}(\text{O})(\text{OBU})_3$  **2** (таблица):

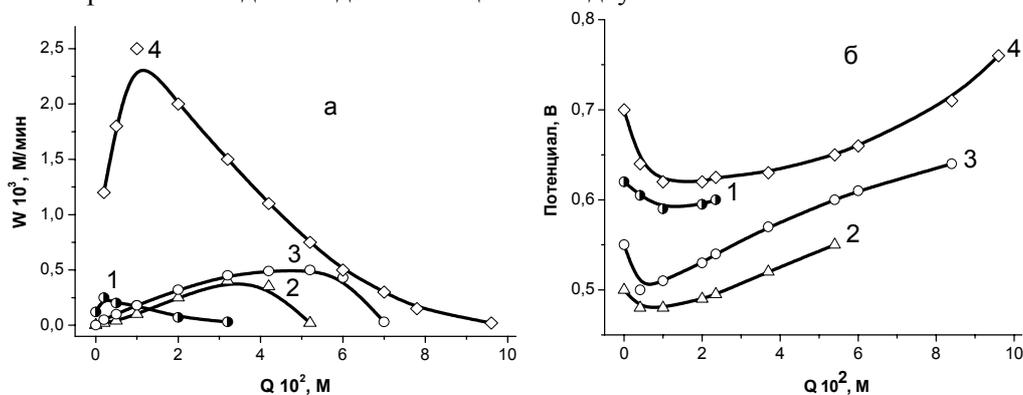


**1**



**2**

Исследовано влияние температуры, природы растворителя, соотношение компонентов реакционного раствора, хлористого водорода на аэробное окисление  $\text{Cu}_3\text{P}$ . Об эволюции системы  $\text{Cu}_3\text{P}$ –  $\text{BuOH}$ – $\text{PhMe}$ – $\text{HCl}$ – $\text{O}_2$  судили по характеру конверсионных ( $W$  –  $Q$ ) и потенциометрических кривых. Степень превращения  $\text{Cu}_3\text{P}$  оценивали по количеству поглощенного кислорода с учетом стехиометрии реакции. Ионы водорода являются важнейшим компонентом реакционного раствора. В отсутствие  $\text{HCl}$  бесцветный бутанол-толуольный раствор после внесения навески черного порошка  $\text{Cu}_3\text{P}$  приобретает желтоватый оттенок и редокс-потенциал, определяемый парой  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$  равный 0,60-0,62В (рис. 1). Быстрое навязывание потенциала платиновой проволоке свидетельствует о наличии в фосфида меди примесей  $\text{Cu}(\text{II})$ , что подтверждено физико-химическим анализом. В начале опыта скорость поглощения  $\text{O}_2$  мала, затем немного возрастает, проходит через максимум и к концу опыта падает до нуля. Одновременно происходит незначительное смещение редокс-потенциал в катодную сторону от 0,62 до 0,59 В, раствор приобретает желто-зеленый оттенок. После достижения точки максимума на конверсионной кривой наблюдается сдвиг потенциал в анодную область.



$\text{BuOH}$  6,1-8,0мл;  $\text{PhMe}$  2 мл;  $\text{Cu}_3\text{P}$  0,45 ммоль; 70°C;  $\text{O}_2$  1 атм;  $\text{HCl}$ : 1 – 0; 2 – 3,0; 3 – 6,0; 4 – 9,0 ммоль.

Рис. 1. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окислительного алкоголиза  $\text{Cu}_3\text{P}$  при разных  $\text{C}_{\text{HCl}}$

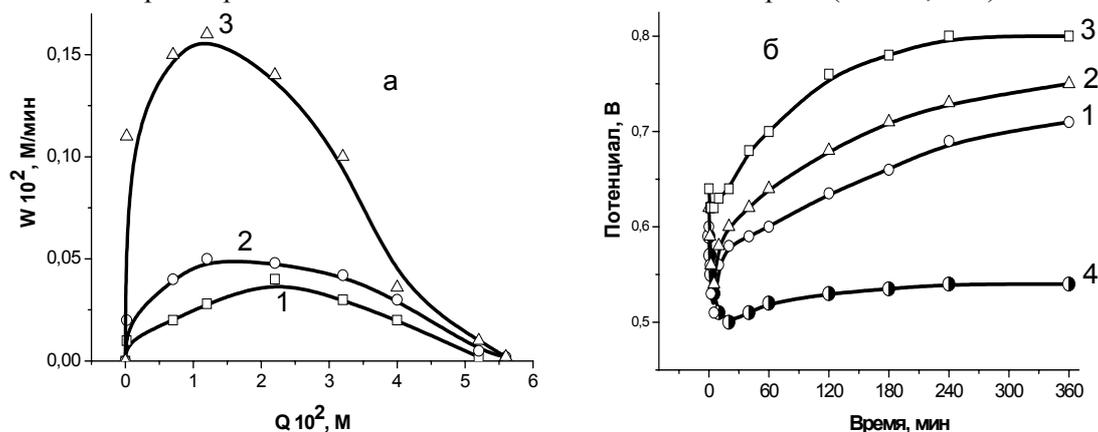
Количество поглощенного кислорода составляет величину  $2,35 \cdot 10^{-2}$  М, что намного ниже стехиометрического. Хроматографический анализ опытных растворов в отсутствие HCl показал образование следовых количеств **1** и **2** (табл., опыт 1). Увеличение концентрации HCl до 9,0 ммоль (опыт 2-4) сопровождается повышением скорости реакции, величины потенциала реакционного раствора.

Таблица. Окислительное разложение  $\text{Cu}_3\text{P}$  в бутаноле

№ оп.	$\text{Cu}_3\text{P}$ ммоль (г)	HCl (ммоль)	$\max W_{\text{O}_2} \cdot 10^3$ (М/мин)	$Q_{\text{O}_2} \cdot 10^2$ (М)	<b>1</b> (%)	<b>2</b> (%)
1	0,45 (0,1)	-	0,35	3,2	1	2
2	0,45 (0,1)	3,0	0,4	5,2	13	3
3	0,45 (0,1)	6,0	0,5	7,0	8	43
4	0,45 (0,1)	9,0	2,5	9,6	8	45
5 <sup>a</sup>	0,45 (0,1)	9,0	1,9	9,5	11	19
6 <sup>b</sup>	0,45 (0,1)	9,0	1,0	9,0	-	1
7	1,35 (0,3)	6,0	5,4	18,5	11	32
8	0,9 (0,2)	6,0	2,5	12,6	10	42
9	0,45 (0,1)	6,0	1,8	8,4	8	43
10	0,225 (0,05)	6,0	1,6	5,6	16	46
11 <sup>b</sup>	0,225 (0,05)	6,0	0,5	5,6	14	40
12 <sup>r</sup>	0,225 (0,05)	6,0	0,4	5,2	14	44
13 <sup>а</sup>	0,225 (0,05)	6,0	-	-	9	5
14 <sup>e</sup>	0,45 (0,06)	9,0	7,0	12,4	34	66
15 <sup>ж</sup>	0,45 (0,1)	9,0	7,5	12,5	7	93

Примечание – бутанол 8 мл; толуол 2 мл; 70°C;  $P_{\text{O}_2}$  1 атм; Время реакции 6 час.  
**1** – дибутилфосфит  $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ , **2** – трибутилфосфат  $\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Bu})_3$ .  
<sup>a</sup> при 50°C, <sup>b</sup> при 30°C; <sup>в</sup> при  $P_{\text{O}_2}$  0,5 атм, <sup>г</sup> при  $P_{\text{O}_2}$  0,2 атм, <sup>д</sup> Ar; <sup>e</sup>  $\text{CuCl}_2$  0,45, <sup>ж</sup>  $\text{CuBr}_2$  0,45 ммоль.

Количество поглощенного кислорода приближается к стехиометрическому. В этих условиях конверсия  $\text{Cu}_3\text{P}$  составляет 53% с преимущественным образованием эфира фосфорной кислоты **2** – 45% (опыт 4). Важнейшей особенностью системы  $\text{Cu}_3\text{P}$  –  $\text{ROH}$  –  $\text{HCl}$  –  $\text{O}_2$  является антибатность конверсионных и потенциометрических кривых, имеющих экстремальную форму. Причем положение перегибов на конверсионных и потенциометрических кривых совпадают. Снижение температуры до 30°C уменьшает скорость реакции и выход ФОС (опыт 5,6). Оптимальной температурой окислительного разложения  $\text{Cu}_3\text{P}$  в бутанол-толуольном растворе HCl является 70°C. Варьирование концентрации  $\text{Cu}_3\text{P}$  от 1,35 до 0,25 ммоль сопровождается пропорциональным уменьшением скорости реакции и количества поглощенного кислорода (опыт 3,7-10).



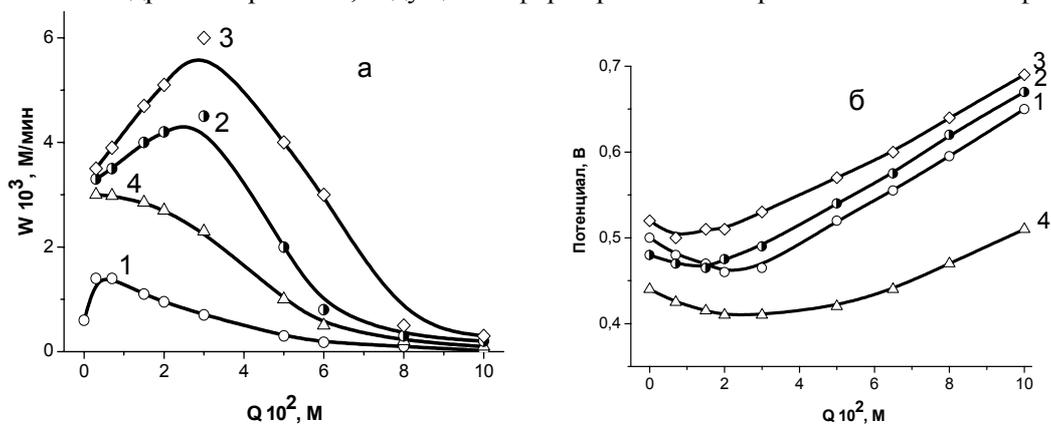
БуОН 8,0мл; PhMe 2 мл;  $\text{Cu}_3\text{P}$  0,225 ммоль; HCl 6,0 ммоль; 70°C;  
 $P_{\text{O}_2}$ , атм.: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0 атм; 4 – Ar.

**Рис. 2.** Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окислительного алкохолиза  $\text{Cu}_3\text{P}$  в аэробной и анаэробной средах

Выход фосфорорганических соединений составляет 43-62% с преимущественным образованием 2.

При разбавлении кислорода аргонскорость реакции резко снижается, количество поглощенного кислорода и степень конверсии фосфида не меняются (опыт 10-12, рис. 2). С повышением концентрации  $O_2$  значение потенциала системы растет, конечная величина его превышает начальную, что свидетельствует об увеличении в ходе опыта концентрации меди(II). В анаэробной атмосфере в аналогичных условиях формируются до 15% ФОС, потенциал в течение опыта сдвигается в катодную область и не возвращается в исходное положение (рис. 2б, кривая 4).

При последовательном внесении в один и тот же раствор трех порций  $Cu_3P$  (по 0,075 г, 0,34 ммоль) наблюдается повышение скорости поглощения кислорода и потенциала реакционного раствора (рис. 3). При внесении четвертой порции  $Cu_3P$  (0,075 г) снижается активность системы (рис. 3а, кривая 4) и выход ФОС падает с 54 до 36%. Понижение активности среды можно объяснить комплексообразованием ионов меди с ФОС и протеканием побочного процесса окислительного гидроксидирования, ведущего к формированию неорганических кислот фосфора.



ВuOH 12мл; PhMe 3 мл; 70°C; HCl 13,5 ммоль;  $P_{O_2}$  1,0 атм; 1 – 4: добавки  $Cu_3P$  по 0,075 г, 0,34ммоль

Рис. 3. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окислительного алкоголиза  $Cu_3P$  в зависимости от последовательных добавок фосфида

В присутствии катализатора – эквимольного количества  $CuCl_2$  или  $CuBr_2$  скорость окислительного разложения  $Cu_3P$  возрастает и наблюдается полная конверсия фосфида. В спиртовом растворе  $CuCl_2$  выход 1 составляет 34%, 2 – 66%, в присутствии  $CuBr_2$  1 – 7%, 2 – 93% (опыт 4,14,15).

На основании полученных кинетических и потенциометрических данных сделан вывод о автокаталитическом характере аэробного окисления фосфида меди в спиртовом растворе HCl. Промотирующее действие ионов водорода связано с активацией поверхности фосфида посредством электрофильного замещения атомов меди водородом с образованием монохлорида меди и полузамещенного водородофосфида  $CuH_2P$ , характеризующегося большей реакционной способностью[6].



Наблюдаемый автокатализ связан с увеличением в ходе реакции концентрации дихлорида меди, который проводит окислительное разложение  $CuH_2P$  до эфиров кислот фосфора:



Полученные данные подтверждают предложенный нами [7] отдельный окислительно-восстановительный механизм каталитического способа получения ФОС из фосфида меди и спиртов, согласно которому за формирование эфиров кислот фосфора отвечают комплексы меди(II), а роль кислорода сводится к регенерации активной формы катализатора.

**Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект К-1284.2)**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. –М.: Химия, 1972. – 740 с.
2. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 918 с.
3. А.С. № 1244927 (СССР). Способ одновременного получения триалкилфосфатов и порошка меди / Ауешов А.К., Сатаев М.С., Томилов А.П., Журинов М.Ж., Черногоренко В.Б., Асанканова Г.А. 21.12.1983.
- 4.Полиμβетова Г.С., Абдреймова Р.Р., Кейнбай С., Борангазиева А.К., Фаизова Ф.Х., Бугубаева Г.О. // Вестник КазНУ. Сер.хим. 2011. С. 461-465.
5. Дорфман Я.А., Ибраимова Ж.У., Полиμβетова Г.С. // Журнал физ. химии. 2002. Т.76, № 1. С. 61-66.
6. Петрова Т.В., Савельева Л.Д., Дорошкевич Д.М. // Кинетика и катализ. 1993. Т.34, № 1. С. 54-58.
7. Полиμβетова Г.С., Абдреймова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У. // Вестник КазНУ. Сер.хим. 2011. С. 470-476.

## REFERENCES

- 1.Purdela D., Vylchanu R. Khimia organicheskikh soedineni y fosfora. *Moskva: Khimia*, **1972**, 740 (in Russ.).
- 2.Temkin O.N, Gomogennyi metalocomplecsnyi cataliz. Kinetichescue aspecty. *M.: IKS «Academkniga»*, **2008**, 918 (in Russ.).
3. A.S. № 1244927 (USSR). Spocob odnovremennogo polychenuya trualculfosfatov i poroshca medi/ Ayeshov A.K., Sataev M. C., Tomilov A.P., Zhurinov M. Zh., Chernogorencо V.B., Asancanova G.A. 21.12. **1983** (in Russ.).
- 4.Polimbetova G.S.,Abdreimova R.R., Keuinbai S.,Borangazieva A. K., Faizova F. Ch., Bugubaeva G.O. // *VestnicKazNY. Ser. Chem.*,**2011**, 461-465 (in Russ.).
5. DorfmanYa. A., IbraimovaZh. U., Polimbetova G.S. // *J. Phys. Chem.*, **2002**, Vol. 76, № 1, 61-66 (in Russ.).
6. Petrova T.V., Saveleva L. D., Doroshkevich D. M. // *Kinetica and cataliz.*, **1993**, Vol. 36, 103 (in Russ.).
7. Polimbetova G.S.,Abdreimova R.R.,Borangazieva A. K., IbraimovaZh. U.// *VestnicKazNY. Ser. Chem.*,**2011**, 470-476 (in Russ.).

*Кейнбай С., Полиμβетова Г.С., Абдреймова Р.Р.,  
Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О.*

## СПИРТТЕ МЫС ФОСФИДИНІН АЭРОБТЫ ТОТЫҒУЫ

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Волюмометрия, редокс-потенциометрия, газды хроматография әдістерімен бутанол спиртіне 50–70°C температурада оттегі атмосферасында мыс фосфидінің тотығуы алкогольді реакциясы зерттелді. Реакцияның негізгі өнімдері – екібутилфосфит және үшбутилфосфат болып табылады. Түзілген мыс дихлоридімен реакцияның автокатализі анықталды. Хлорлы сутегінің реакция жылдамдығына және фосфорорганикалық өнімдердің шығымына промоторлық әсері көрсетілді.

*Keinbai S., Polimbetova G.S., Abdreimova R.R.,  
Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O.*

## AEROBIC OXIDATION OF COPPER PHOSPHIDE IN ALCOHOL

JSC “D.V. SokolskyInstitute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty

The oxidative alcoholysis of copper phosphide in butanol at 50-70°C under oxygen atmosphere has been studied by methods of volumetry, redox-potentiometry, gas chromatography. Dibutylphosphite and tributylphosphate have been determined as main reaction products. Autocatalysis of the reaction by formed copper dichloride has been found. The promoted influence of hydrogen chloride on the reaction velocity and organophosphorus products yield has been established.

Г.Е. ЕРҒАЗИЕВА, Қ. ҚАСЫМХАН, А.Қ. ҰМБЕТҚАЛИЕВ

## БЕНЗОЛДЫ МАЛЕИН АНГИДРИДИНЕ ДЕЙІН ТАЛҒАМПАЗДЫ ТОТЫҚТЫ РУДАҒЫ ВАНАДИЙ ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІ

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

*Бензолдың малеин ангидридіне дейін жартылай тотығу реакциясында ванадий құрамды катализаторларының белсенділігі зерттелді. ЭМ және ИҚ-спектроскопия арқылы молибден тотығының әсерінен 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатор бөліктерінің дисперстілігі артып V<sup>4+</sup> мөлшеріне әсер ететіні анықталды. Бензолды парциалды тотықтыру кезінде малеин ангидридінің шығымы V<sup>4+</sup> ионының мөлшеріне тәуелді екені анықталды.*

Малеин ангидриді мұнайхимия және органика синтезінде маңызы жоғары жартылай өнімдердің қатарына кіреді. Оның негізінде армирленген және термотұрақты пластикалық материалдар, жағатын майлардың, косметикалық, дәрілік заттардың қоспаларын және де басқа да бағалы өнімдерді алады. Малеин ангидридін перспективті өндіру әдістерінің бірі бензолды каталитикалық талғампазды тотықтыру болып табылады. Айтылған үдерісті зерттеу бұрыннан бері жүргізіліп келе жатыр, бірақ зерттеушілердің оған деген қызығушылығы бәсеңдемеген, сондықтан катализдің осы саладағы жұмыстары әлі де өзекті. Жаңа және белсенді катализаторлады жасау және зерттеу маңызды мәселе болып табылады. Айтылған үдерістің катализаторлары ретінде ванадий-молибденді жүйелерді және олардың түрлендірілген күрделі композицияларын қолданады [1-3].

Бұл жұмыста ванадийқұрамды катализаторлардың (20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> және 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) қасиетін электронды микроскоп және инфрақызыл спектроскопия арқылы зерттеу нәтижелері келтірілген.

### Эксперименттік бөлім

Катализаторлар ЭМ-әдісімен ЭМ-125К аппаратында микродифракцияны қолдана отырып құрғақ суспензия дайындау әдісі арқылы зерттелінді.

ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы зерттеу катализаторлар 4000-400 см<sup>-1</sup> жиіліктер аралығында Spесoгd JR-75 радиоспектрометрінде жүргізілді. Бензолды ауа құрамындағы оттегімен малеин ангидридіне дейін жартылай тотықтыру тәжірибесі зертханалық ағынды қондырғыда, көлемдік жылдамдық 15000 сағ<sup>-1</sup> және реакция температурасы 643К болғанда жүргізілді. Бензолдың және алынған өнімдердің (малеин ангидриді, малеин қышқылы, хинон, фенол) талдауы Кристалл - 2000М хроматографінде DB-1 № 128-1052 сорбентімен толтырылған колонкада жүргізілді.

Зерттелген ванадий және ванадий-молибден катализаторлары аммонидің метаванадаты мен парамолибдаттарын қықшқылды ортада ерітіп, титан тотығын қосып араластыру арқылы дайындалды. Дайындалған қоспаны формаға келтіріп 383К-де кептіріп, 673К-де 6 сағат бойы қыздырды.

### Нәтижелер және оларды талқылау

20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторын электронды микроскоп әдісімен зерттеу арқылы катализатор құрамындағы ванадий V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Shcherbinaite, syn. (JCPDS, 9-385), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Korelianite, syn. (JCPDS, 34-187) және V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>(JCPDS, 27-1318) тотықтары күйінде болатыны және де ванадий титан тотығымен V<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> Кузулкумите (JCPDS,35-486) қосылысын түзетіні анықталды (1-кесте).

20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторының құрамына 5% молибден тотығын енгізгенде Mo<sub>0,67</sub>V<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> (JCPDS, 30-849), MoV<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub>(JCPDS, 18-850) және Mo<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>25</sub>(JCPDS, 34-560) қосылыстары түзілу арқылы төмен валентті ванадий иондарының концентрациясы жоғарылайтыны байқалады [4,5]. Сонымен қатар катализатордың дисперстілігінің артады.

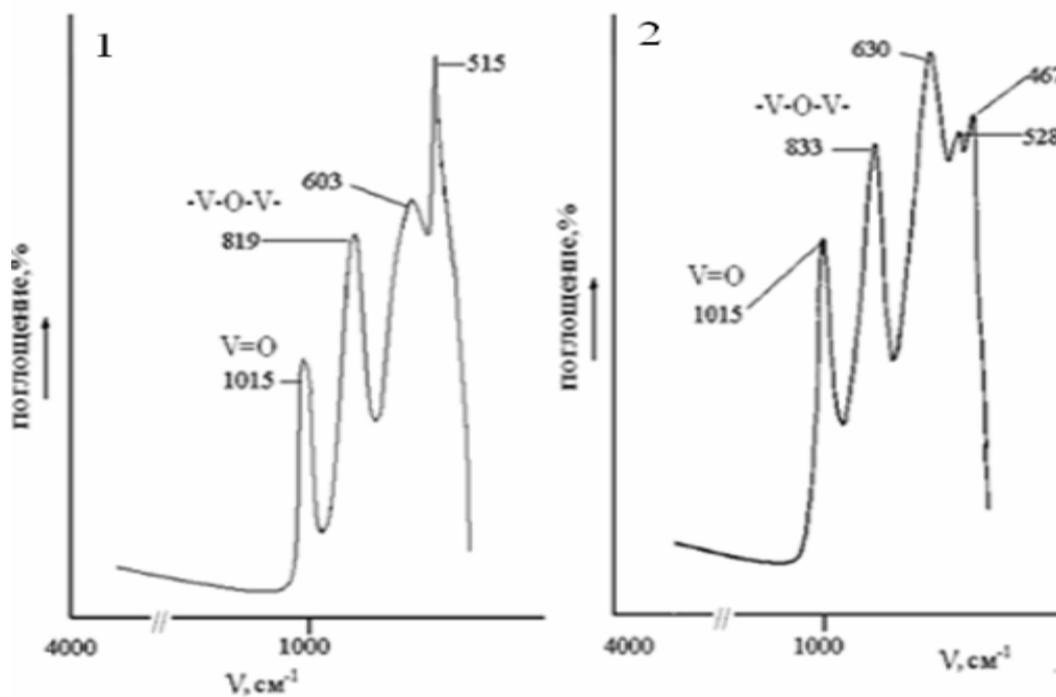
1-кесте. Ванадийқұрамды катализаторларының электронды микроскоп арқылы зерттеу нәтижелері

Катализаторлар	Өлшемі, нм	Фазалар
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	100< 100-150 15-20 ~10-20 ~10-20	қоспа-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> және V <sub>3</sub> O <sub>7</sub> TiO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub> V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	20 15 ~10-20 10-15 15-20 ~10-20	Mo <sub>4</sub> V <sub>6</sub> O <sub>25</sub> MoV <sub>2</sub> O <sub>7.5</sub> V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> Қоспа VOMoO <sub>4</sub> және V <sub>7</sub> O <sub>13</sub> V <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub>

Алдыңғы жұмыстарымызда [6] 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторының құрамына 5%MoO<sub>3</sub> тотығын енгізгенде бензолдың малеин ангидридіне дейін талғампазды тотығу реакциясы жүруін қоздыратыны электронды парамагнитті резонанс әдісі арқылы анықталған. Әдебиеттерден [7,8] белгілі болғандай, ванадийқұрамды катализаторларында бензолдың талғампазды тотығуы V<sup>4+</sup> ионына байланысты.

Катализаторлар ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы зерттелді. ИҚ-спектрлерінде 500-1050 см<sup>-1</sup> сіңіру жолақтары (с.ж) аймағында қарқындылықтарымен ерекшеленетін валентті және деформациялық тербелістер анықталды. 1-ші суретте катализаторлардың спектрлері келтірілген. 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторының ИҚ-спектрінде 1015, 819, 603 және 515 см<sup>-1</sup> сіңіру жолақтары көрсетілген.

Әдебиеттерге сүйенсек [9,10] 1015 см<sup>-1</sup> (с.ж) V=O байланысына, ал 819 см<sup>-1</sup> –V-O-V- көпірлі байланысқа қатысты. 603 және 515 см<sup>-1</sup> сіңіру жолақтарын ванадий тотығының деформациялық тербелістеріне жатқызуға болады. 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторының құрамына 5%MoO<sub>3</sub> тотығын енгізген кезде 819 см<sup>-1</sup> сіңіру жолағының 833 см<sup>-1</sup> дейін жылжитыны байқалды, бұл ығысу молибден тотығының нәтижесінен ванадий тотығының көпірлі байланысының қозатындығын айқындайды [11].



Белгілеулер: 1-20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>;

2-20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

1-сурет. катализаторлардың ИҚ-спектрлері

20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторының ИҚ-спектрінде анықталған 819 және 603 см<sup>-1</sup> жолақтары 833 және 630 см<sup>-1</sup> аймағына дейін ығысады, бұл өзгеріс молибден тотығының ванадий катализаторының құрылымдық күйіне әсер ететінін көрсетеді. 515 см<sup>-1</sup> сіңіру жолағы молибден оксидінің әсерінен 528 және 467 см<sup>-1</sup> сіңіру жолақтарына бөлініп қарқындылығы төмендейді.

Сонымен, ЭМ және ИҚ-спектроскопия әдістері арқылы ванадий құрамды катализаторларда бензолды малеин ангидридіне дейін тотығу реакциясында белсенді бастама V<sup>4+</sup> ионы болатыны анықталды. 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторының құрамына молибден тотығын енгізу V<sup>4+</sup> ионының мөлшерін көбейтіп малеин ангидридінің шығымын арттырады. 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> катализаторында бензолды малеин ангидридіне дейін тотықтыру реакциясының оңтайлы жағдайлары анықталды (көлемдік жылдамдық W=15000 ч<sup>-1</sup>, бензолдың концентрациясы C<sub>бенз.</sub> = 24,9 г/м<sup>3</sup> және реакция температурасы T = 643 K).

#### ӘДЕБИЕТ

1. Крылов О.В., Матышак В.А. Проежточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций. Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы // Усп. химии.-1995.-Т.64.-С.177-197.
2. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. Малейновый ангидрид и малейновая кислота.- Изд. «Химия», 1976.-216с.
3. Antipov E.V., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V. New directions of structural oxide chemistry. XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry.-Moscow, 2007. -27 p.
4. Зажигалов В.А., Харламов А.И., Бачерикова И.В., Комашко Г.А., Халамейда С.В., Богущкая Л.В., Быль О.Г., Стох Е., Коваль А. Изменение структуры и каталитических свойств V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при его механохимической обработке // Теорет. и эксперим. Химия.-1998.- Т.34. №3.-С.180-183.
5. Bond G.C. Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts // Appl. Catal.A:General.-1997.-Vol. 157, I.1-2.- P.91-103.
6. Досумов К., Умбеткалиев А.К., Ергазиева Г.Е., Латыпов И.Ф. ЭПР исследования ванадий-молибден содержащих катализаторов // Известия НАН РК. Сер. хим. 2007. №5. С.3-5.
7. Волков В.А., Андрейков Е.И., Гаврилов В.Ю. Ванадий-титановые оксидные катализаторы, полученные золь-гель методом // Всероссийская конференция с международным участием. Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта.-Санкт-Петербург, 2007. С.162-165.
8. Походенко В.Д., Курьсь Я.И., Крылов В.А. Спектральные и электрохимические свойства композитов полианилина и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> интеркаляционного типа // Теорет. и эксперим. Химия.-1995.- Т. 31, № 6- С. 361-364.
9. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе.-Новосибирск :Наука, 1992.-253с.
10. Давыдов А.А. Изучение ванадийоксидных образований на носителях методами оптической спектроскопии // Кинетика и катализ.- 1993.-Т.34. №6.-С.1056-1067.
11. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов.- Новосибирск : Наука, 1984.- 103с.

#### REFERENCES

1. Krylov O.V., Matyshak V.A. *Usp. himii*, **1995**, 64, 177-197 (in Russ.).
2. Moldavskij B.L., Kernos Ju.D. Izd. «Himija», **1976**, 216 (in Russ.).
3. Antipov E.V., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V. *XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, Moscow, **2007**, 27 (in Eng.).
4. Zazhigalov V.A., Harlamov A.I., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Halamejda S.V., Boguckaja L.V., Byl' O.G., Stoh E., Koval' A. *Teoret. i jeksperim. Himija*, **1998**, 34, №3, 180-183 (in Russ.).
5. Bond G.C. *Appl. Catal.A:General*, **1997**, 157, 1-2, 91-103(in Eng.).
6. Dosumov K., Umbetkaliev A.K., Ergazieva G.E., Latypov I.F. *Izvestija NAN RK, ser. him.*, **2007**, 5, 3-5(in Russ.).
7. Volkov V.A., Andrejkov E.I., Gavrilov V.Ju., *Vserossijskaja konferencija s mezhdunarodnym uchastieem. Kataliticheskie tehnologii zavity okruzhajuwej sredy dlja promyshlennosti i transporta*, Sankt-Peterburg, **2007**, 162-165 (in Russ.).
8. Pohodenko V.D., Kurys' Ja.I., Krylov V.A. *Teoret. i jeksperim. Himija*, **1995**, 31, 6, 361-364 (in Russ.).
9. Paukshtis E.A. *Novosibirsk, Nauka*, **1992**, 253(in Russ.).
10. Davydov A.A. *Kinetika i kataliz*, **1993**, 34, №6, 1056-1067 (in Russ.).
11. Davydov A.A. *Novosibirsk, Nauka*, **1984**, 103 (in Russ.).

Ергазиева Г.Е., Касымхан К., Умбеткалиев А.К.

#### АКТИВНОСТЬ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ДО МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Алматы

Исследована активность ванадийсодержащих катализаторов в реакции парциального окисления бензола до малеинового ангидрида. Методами электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии определено, что введение оксида молибдена в состав 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора увеличивает дисперсность катализатора, а также содержание V<sup>4+</sup> иона. Установлено, что выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола зависит от содержания иона V<sup>4+</sup> в составе катализатора.

*Yergazyeva G.Y., Kasimchan K., Umbetkaliyev A.K.*

ACTIVITY OF VANADIUM CATALYSTS IN THE SELECTIVE OXIDATION  
OF BENZENE TO MALEIC ANHYDRIDE

D.V.Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty

The activity of vanadium catalysts investigated in the partial oxidation of benzene to maleic anhydride. By electron microscopy and IR spectroscopy determined that the introduction of molybdenum oxide in the 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst increases the dispersion of the catalyst as well as the content of V<sup>4+</sup> ion. It was found that the yield of maleic anhydride in the reaction of partial oxidation of benzene depends on the content of V<sup>4+</sup> ions in the catalyst.

А.С. МУСИНА

## ИНДИКАТОРНЫЕ МИКРОЭЛЕКТРОДЫ С РТУТНО-ПЛЕНОЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ В СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Женский государственный педагогический университет РК, г. Алматы.

*Показана перспективность использования электрохимических методов анализа в современной аналитической химии, в частности, метода инверсионной вольтамперометрии, точность и воспроизводимость которого связана с использованием новых материалов в качестве высокочувствительных индикаторных микроэлектродов.*

Для химика пришла пора активной деятельности, т.к. в настоящее время одной из важнейших задач является превращение любого технологического процесса в рециркуляционное безотходное производство. В этой связи следует обратить собою внимание контролю и регулированию как самого технологического процесса, так и определению содержания токсичных веществ в отвалах производства и промышленных сточных водах.

В этих целях в современной аналитической химии могут быть использованы электрохимические методы, в частности, метод инверсионной вольтамперометрии, ценность и значимость которой определяется качеством применяемых индикаторных микроэлектродов.

Указанные обстоятельства определяют необходимость решения сложной проблемы – разработки электродов с применением дешевых и доступных материалов с ценными физико-химическими и электрохимическими свойствами.

При создании новых индикаторных электродов предъявляются особые требования по повышению их коррозионной устойчивости, чувствительности, селективности, расширению диапазона рабочих потенциалов и т.д. Наиболее перспективными в этом плане являются ртутно-пленочные электроды с инертной подложкой, позволяющие работать в очень широкой области потенциалов, расширяя тем самым возможности анализа.

Впервые для изготовления ртутно-пленочных индикаторных микроэлектродов предложены тугоплавкие металлы (Mo, W, сплав МВ-50). Исследовано электрохимическое поведение этих металлов и подобраны условия подготовки и амальгамирования их поверхности.

Разработаны методы формирования устойчивой ртутной пленки на подложках из этих материалов после электрохимической обработки; исследованы факторы, влияющие на чувствительность и разрешающую способность пленочного электрода.

Ртутно-пленочный электрод (РПЭ) сочетает преимущества твердого и ртутного электродов: он имеет широкий рабочий интервал потенциалов, достаточно воспроизводимую поверхность; на нем, как правило, не проявляются интерметаллические взаимодействия, осаждаемых металлов. РПЭ получают путем нанесения ртути на инертную электропроводную подложку [1,2].

Известно, что ртуть выделяется в виде равномерной пленки только на амальгамообразующих металлах. Недостатками РПЭ на металлических подложках являются нестабильность толщины и состава ртутной пленки в результате проникновения ртути в глубь металла и образования, различных по концентрации амальгам, а также возможные взаимодействия определяемых металлов, выделяющихся на электроде, с металлом подложки. Эти обстоятельства указывают на значимость роли подложки в функционировании электрода.

В качестве металлических подложек под ртуть, в основном, используются благородные металлы, которые имеют хорошее сцепление с ртутью и инертны по отношению к ней [3–6].

Предлагаемый нами в качестве подложки материал – вольфрам обладает такими физическими свойствами, как прочность, твердость и упругость, и выгодно отличается от благородных металлов стоимостью (намного дешевле их), следовательно, является доступным конструкционным материалом. Кроме того, он практически не растворим в ртути ( $L = 6,8 \cdot 10^{-20}$  ат.%) [7], что дает нам

основание полагать, что РПЭ на его основе по свойствам должен соответствовать больше ртутным электродам и ртути.

Потенциал ртути в сильной степени зависит от природы анионов, что связано со склонностью ионов одно- и двухвалентной ртути к образованию труднорастворимых солей и комплексных ионов (табл.1).

Таблица 1. Стандартные потенциалы ртути в исследуемых растворах[8]

Электродная реакция	$E_0$ , В (н.в.э)	$E_0$ , В (х.с.э)
$\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	0,929	0,689
$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e$	0,615	0,378
$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$	0,268	0,031
$2\text{Hg} + 4\text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-} + 2e$	0,48	0,243
$2\text{Hg} + 2\text{SCN}^- = \text{Hg}_2(\text{SCN})_2 + 2e$	0,22	-0,017
$2\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,123	-0,114

Как видно, в некомплексообразующей среде стандартный потенциал ртути сдвинут к положительным значениям вплоть до  $\sim +0,4 \div +0,7$  В. Если в растворе присутствует какое либо вещество, образующее нерастворимое соединение или комплекс с ионами ртути, происходит смещение потенциала к менее положительным и даже отрицательным значениям, и тем сильнее, чем менее растворим осадок, чем более устойчив комплекс и чем выше концентрация вещества, образующего осадок или комплекс. Известно, что осадки с ртутью образуются в присутствии ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и т.д., комплексы образуются с  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , ЭДТА и др. [9].

В связи с этим, для выявления особенностей ртутно-пленочных электродов на основе вольфрама (РПВЭ) изучены стационарные потенциалы ( $E_c$ ) ртутно-пленочных образцов W в сопоставлении с донной ртутью и РПСУЭ в 0,1N растворах различных электролитов (рис.1). Как следует из полученных результатов,  $E_c$  ртутно-пленочных образцов на основе вольфрама, близко к  $E_c$  указанных выше ртутных электродов. Некоторое различие в значениях стационарных потенциалов, объясняется, по-видимому, взаимодействием между ртутью и металлом-подложкой.

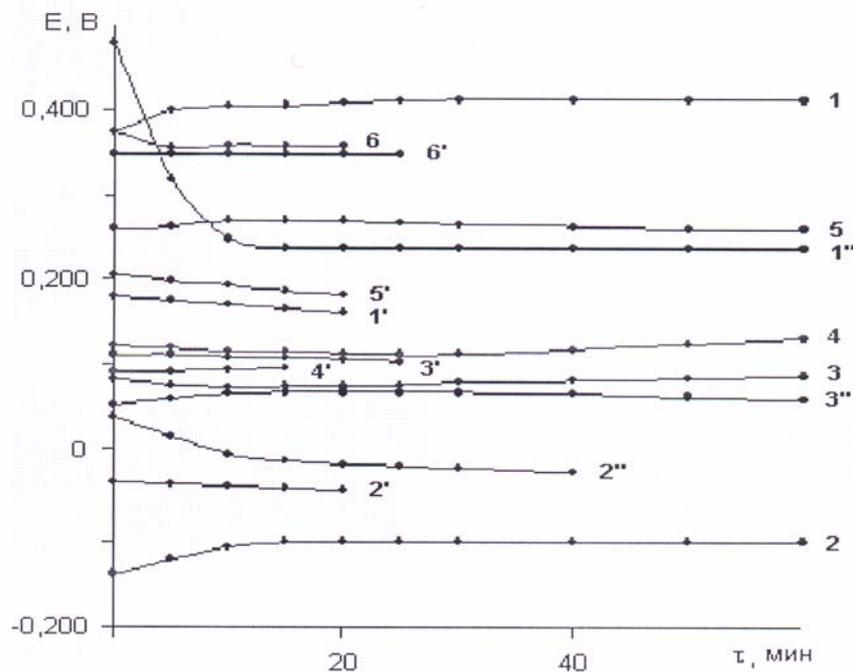
При добавлении в раствор 0,1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ионов  $\text{Hg}^{2+}$  регистрируемый потенциал  $E_c$  для всех электродов имеет одинаковые значения. Это является следствием того, что поскольку Hg на всех электродах присутствует как металл, в элементном состоянии, то активность его равна 1 и потенциалопределяющими в индифферентном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем  $1,68 \cdot 10^{-2}$  N  $\text{Hg}^{2+}$ , являются ионы ртути.

Изучение стационарных потенциалов ртутно-пленочных образцов в различных средах показывает не только определяющую роль ртути на их поверхности, но и влияние металла-подложки на электрохимические характеристики электрода. Установлено, что, как и на других РПЭ с металлической основой, на электроде с вольфрамовой подложкой, наблюдается некоторое отличие от поведения чистых ртутных электродов [1].

Наряду с потенциометрическими измерениями, позволившими изучить поведение исследованных электродов без наложения внешней поляризации, для оценки влияния металла-подложки на функциональные характеристики электрода путем снятия циклических вольтамперных кривых, изучены катодно-анодные процессы, протекающие на электроде, и установлен диапазон рабочих потенциалов. Для сравнения были сняты вольтамперограммы чистой ртути, в качестве которой служила донная ртуть (РЭ) и ртутно-пленочных образцов вольфрама и платины в сернокислой среде (рис. 2).

Сопоставление поляризационных кривых показывает, что в случае РПВЭ горизонтальная площадка тока уже, чем для ртутного электрода, так как область потенциалов кинетического участка кривой шире. Это, по-видимому, объясняется взаимодействием между ртутью и вольфрамом и приводит к понижению перенапряжения выделения водорода (до значения  $-0,8$  В), по сравнению с ртутным электродом ( $\geq 1$ В) [1]. Как известно, величина перенапряжения для выделения водорода зависит от природы электрода. Мы полагаем, что в поверхностном слое

металлической подложки при осаждении ртути возможно образование вольфрамовых бронз ( $Hg_xWO_3$ ), на которых формируется ртутное покрытие.



1-1''-  $H_2SO_4$ ; 2-2''-  $KSCN$ ; 3-3''-  $KCl$ ; 4, 4'-  $HCl$ ; 5, 5'-  $H_3PO_4$ ; 6, 6' -  $H_2SO_4 + 1,68 \cdot 10^{-2} N HgSO_4$

Рис. 1. Потенциал-временные зависимости РПВЭ (1-6), РЭ (1'-6'), РПСУЭ (1''-3'') в 0.1N растворах электролитов

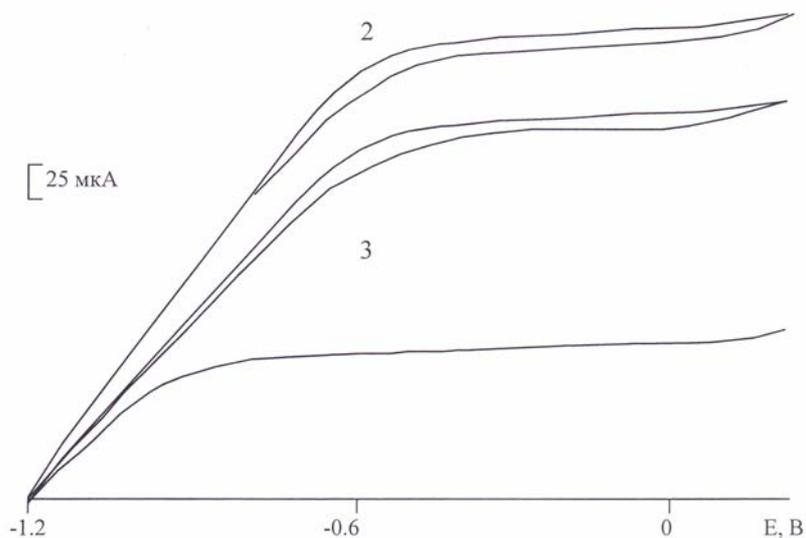


Рис. 2. Сопоставление рабочей области потенциалов РПВЭ (1), РПРтЭ (2) и РЭ (3) в 1M  $H_2SO_4$

Вероятно, вследствие изменения природы поверхностного слоя подложки и происходит смещение потенциала восстановления  $H^+$ -ионов в положительную сторону. Горизонтальная площадка кривых и диапазон рабочих потенциалов (рис.2), показывают идентичность поляризационных кривых для РПВЭ и РПРтЭ (кривые 1, 2) и близость метрологических характеристик этих электродов с РЭ (кривая 3).

Таким образом, установленное сходство электрохимических свойств ртутно-пленочных электродов на металлической основе (РПВЭ и РПРтЭ) дает нам основание сделать заключение о

том, что функциональные характеристики электродов определяются, в основном, природой металла подложки.

Методом циклической вольтамперометрии показана возможность оценки качества покрытия и установлена корректность такой оценки при использовании новых материалов в качестве индикаторных электродов в методе инверсионной вольтамперометрии. На примере Pb и Tl выявлены условия, обеспечивающие селективность их определения.

Кроме того, при создании высокочувствительных индикаторных электродов перспективными могут быть, на наш взгляд, углеродсодержащие синтетические материалы, в частности – углеродсодержащие композиционные. Среди них можно выделить композиты с углеродноволокнистым наполнителем. В качестве исходного материала для большинства углеволокон используются вязкие, полиакрилонитрильные и поливинилспиртовые волокна.

Отличительной особенностью углеродных волокон является сочетание высоких механических показателей с низкой плотностью и высокими тепло- и хемостойкостью, возможность получения материалов с развитой удельной поверхностью и заданными в широких пределах различными свойствами. Химическая стойкость углеродных волокон обеспечивает стабильность свойств композиционных материалов.

Физические свойства углеродных волокон зависят от их предыстории (условий карбонизации и графитации), а некоторые показатели – от природы и качества исходного сырья. Многие свойства углеродных волокон определяются конечной температурой обработки, но, кроме этого, существенный вклад могут вносить и другие факторы. В таблице 2 приведены наиболее характерные физические свойства углеродных волокон.

Для создания индикаторного электрода в качестве материала выбран полимерно-композиционный материал на основе углеродного волокна – углепластик, синтезированный в ИХН им. А.Б.Бектурова МОН РК.

Широкое использование различных типов углеродных электродов в электроаналитических целях обусловлено их свойствами, обеспечивающими возможность проведения электрохимических процессов в более широкой области потенциалов, по сравнению с ртутными или платиновыми электродами, в которой материал электрода и растворитель сохраняют электрохимическую стабильность, а также низкий уровень остаточных токов и хорошую воспроизводимость при многократных последовательных измерениях. Желательным является также обратимый характер соответствующих электрохимических реакций, что является главным их преимуществом.

Таблица 2. Физические свойства углеродных волокон

	Волокно	
	углеродное	графитированное
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,30-1,65	1,3-1,9
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,3-1000	0,15-3
Коэффициент линейного расширения $\alpha$ 10 <sup>6</sup> , 1/°C		
Удельная теплоемкость, кал/(г °C)	4	2
Коэффициент теплопроводности, кал/(см.с. °C)	0,16	0,16
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°C, Ом см	0,002-0,05	0,2-0,3
Удельная эмиссия		
Температура сублимации, °C	0,4-70	0,003-0,6
Гигроскопичность, %	0,9	0,9
	-	3600
	0,1-10	1

Предлагаемый нами электрод из углеродного материала относится к так называемым «твердым углеродсодержащим» электродам и вследствие этого по свойствам не должен сильно отличаться от широко применяемых в инверсионном методе индикаторных электродов, содержащих углерод.

Установлено повышение активности вольтамперных характеристик углепластикового электрода после электрохимической обработки. Показана возможность детектирования на данном электроде аналитических сигналов как электроотрицательного (свинец), так и электроположи-

тельных (медь, золото) металлов. Впервые получены пики этих металлов при совместном присутствии и изучено их взаимовлияние.

Изучены закономерности электрохимического поведения Pb, Hg, Tl, Cu и Au в индифферентных и комплексообразующих электролитах на новых микроэлектродах. Новые электроды впервые апробированы при анализе вод и золотосодержащих продуктов. Показана перспективность их использования в качестве индикаторных электродов для электроанализа.

Разработаны теоретические основы аналитического контроля металлов в техногенном сырье Казахстана методом ИВА на новых индикаторных электродах из тугоплавких металлов и углепластика. Сделан вывод, что одним из основных критериев при выборе электродных материалов является их растворимость в ртути и коррозионная стойкость в рабочих электролитах, которая, в свою очередь, определяется составом и строением их кристаллической решетки, физико-химическими свойствами, образующихся на поверхности образца оксидных пленок и твердых продуктов реакций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э.* Инверсионная вольтамперометрия. М., 1980. 278 с.
2. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.1988. 239 с.
3. *Хосроева Д.А., Турьян Я.И., Стрижов Н.К.* Вольтамперометрия электрода с электрохимическим обновлением ртутной плёнки // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. В. 7. С.1289-1292.
4. *Каминская О.В., Десятов В.А., Захарова В.А., Слепченко Г.Б.* Сравнительное изучение вольтамперометрического поведения микроколичеств Zn, Cd, Pb и Cu на вибрирующем и вращающемся ртутных пленочных электродах // Зав.лаб. 2003. № 9. С. 18-20.
5. *Yosypchuk B., Novotny L.* Применение серебряных твердых амальгамных электродов для определения йодатов // Electroanalysis. 2002. Vol.14. №15-16. P.1138-1142.
6. *Максимкина Л.М. и др.* Инверсионно-вольтамперометрическое определение микропримесей свинца, кадмия и меди в тиогликолевой кислоте // Зав.лаб. 1996. Т.62. №5. С.17-18.
7. *Козин Л.Ф.* Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата. 1964. С. 40-42.
8. *Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М.* Аналитическая химия элементов. Ртуть. М. 1974. 228 с.
9. *Брайнина Х.З.* Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.1972. 192с.

*Мусина А.С.*

#### ҚАЗІРГІ ЗАМАННЫҢ АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯСЫНДАҒЫ СЫНАПТЫ ҚАБЫРШЫҚПЕН ҚАПТАЛҒАН ИНДИКАТОРЛЫҚ МИКРОЭЛЕКТРОДТАР

ҚР Қазақ мемлекеттік педагогикалық университеті, Алматы қ.

Инверсиялық вольтамперометрия әдісінің сезімталдылығы жоғары индикаторлық микроэлектродтар түріндегі жаңа материалдарды пайдалануға байланысты нақтылығы мен нәтижелілігінің, қазіргі замандағы аналитикалық химиядағы электрохимиялық әдістерді пайдаланудың болашағы көрсетілген.

*Musina A.C.*

#### INDICATOR MICROELECTRODE WITH A MERCURY-FILM COATINGS IN MODERN ANALYTICAL CHEMISTRY

Kazakh State Women Pedagogical University, Republic of Kazakhstan, Almaty city.

The prospects of using electrochemical methods of analysis in modern analytical chemistry, in particular the method of stripping voltammetry, the accuracy and reproducibility of which is associated with the use of new materials as a sensitive indicator of microelectrodes was given.

## МАЗМҰНЫ

<i>Әмірханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Шляпов Р.М.</i> Ауыспалы металдардың ксантогенатты кешендерінің диссоциациялану үдерістерінің кинетикалық параметрлері.....	3
<i>Баешов Ә.Б., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., Баешова А.Қ., Жұрынов М.Ж.</i> Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының сульфатты ерітінділерде еру заңдылықтары.....	8
<i>Баешов Ә.Б., Әбіжанова Д.Ә., Иванов Н.С., Нөгербеков Б.Ю., Асабаева З.Қ.</i> Қышқыл ортада катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында селенит иондарының тотықсыздануы .....	13
<i>Сасықова Л.Р., Жұмақанова А.С., Масенова, А.Т. Гильмундинов Ш.А., Қасенова Д.Ш., Шариғқанова Г.Н., Ибрашева, Р.К. Рахметова К., Адай А., Бекирова Т.М.</i> Присадкалар синтезіне арналған катализаторлар жасау.....	18
<i>Қасенов Б.Қ., Мұстафин Е.С., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Дәуренбеков С.Ж., Әбілдаева Ә.Ж., Сергазина С.М.</i> $GdMeFe_2O_5$ (Me – Na, K) қос ферриттердің синтезі мен рентгенографиясы .....	22
<i>Әбдірейімова Р. Р., Ибраимова Ж.У., Полымбетова Г.С., Мыс (II, 0) қосылыстарының қатысуында тетрафосфоршүльфидінің тотығу алкоголизі. 1 Хабарлама.....</i>	26
<i>Әбдірейімова Р. Р., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Полымбетова Г.С., Мыс (II) бутиратының қатысуында тетрафосфоршүльфидінің спиртпен қос тотықтырғыш Р-О және Р-S тіркестері. 2 Хабарлама.....</i>	30
<i>Әбдірейімова Р. Р., Полымбетова Г.С.</i> Мыс (II, 0) қосылыстарының қатысуында тетрафосфоршүльфидінің тотығу алкоголиз үдерісінің негізгі реакциялары және болжамды механизмі. 3 Хабарлама.....	34
<i>Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Яскевич В.А., Бродский А.Р., Айтуғанова Ш.Ж.</i> Бағаналы алюминий-темірлі монтмориллонит негізіндегі композитті катализаторлардың физика-химиялық сипаттамасы және крекингтегі белсенділігі.....	39
<i>Кейінбай С., Полымбетова Г.С., Әбдірейімова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бұғыбаева Г.О.</i> Спиртте мыс фосфидінің аэробты тотығуы.....	45
<i>Ерғазиева Г.Е., Қасымхан Қ., <u>Үмбетқалиев А.К.</u></i> Бензолды малеин ангидридiне дейiн талғампазды тотықтырудағы ванадийқұрамды катализаторының белсенділігі.....	50
<i>Мусина А.С.</i> Қазіргі заманның аналитикалық химиясындағы сынапты қабыршықпен қапталған индикаторлық микроэлектродтар.....	54

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Амерханова Ш.К., Журинов М.Ж., Шляпов Р.М.</i> Кинетические параметры процессов диссоциации ксантогенатных комплексов переходных металлов.....	3
<i>Баешов А.Б., Абижанова Д.А., Конурбаев А.Е., Баешова А.К., Журинов М.Ж.</i> Растворения железа в сульфатных растворах при поляризации переменным током.....	8
<i>Баешов А.Б., Абижанова Д.А., Иванов Н.С., Ногербеков Б.Ю., Асабаева З.К.</i> Восстановление селенит ионов в кислой среде на титановом электроде при поляризации катодным импульсным током .....	13
<i>Сасыкова Л.Р., Жумаханова А.С., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А., Касенова Д.Ш., Шарифканова Г.Н., Ибрашева Р.К., Рахметова К., Адай А., Бекирова Т.М.</i> Разработка катализаторов для синтеза присадок .....	18
<i>Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Абилдаева А.Ж., Сергазина С.М.</i> Синтез и рентгенография двойных ферритов $GdMeFe_2O_5$ (Me – Na, K) .....	22
<i>Абреимова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Полимбетова Г.С.</i> Окислительный алкоголиз тетрафосфортрисульфида в присутствии соединений меди (II, 0). Сообщение 1. ....	26
<i>Абреимова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Борангазиева А.К., Полимбетова Г.С.</i> Двойное окислительное P-O и P-S сочетание тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II). Сообщение 2. ....	30
<i>Абреимова Р. Р., Полимбетова Г.С.</i> Основные реакции и предполагаемый механизм процесса окислительного алкоголиза тетрафосфортрисульфида в присутствии соединений меди (II, 0). Сообщ. 3. ....	34
<i>Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Яскевич В.А., Бродский А.Р., Айтуганова Ш.Ж.</i> Физико-химические характеристики и активность в крекинге композитных катализаторов на основе алюминий-железного столбчатого монтмориллонита.....	39
<i>Кейинбай С., Полимбетова Г.С., Абреимова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О.</i> Аэробное окисление фосфида меди в спирте.....	45
<i>Ергазиева Г.Е., Касымхан К., Умбеткалиев А.К.</i> Активность ванадийсодержащих катализаторов в реакции селективного окисления бензола до малеинового ангидрида.....	50
<i>Мусина А.С.</i> Индикаторные микроэлектроды с ртутно-пленочным покрытием в современной аналитической химии.....	54

## CONTENTS

<i>Amerkhanova SH.K., Zhurinov M.ZH., Shlyapov R.M.</i> Kinetic parametrs of dissociate processes of xanthate complexes of transition metals.....	3
<i>Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Konurbaev A.E., Bayeshova A.K., Zhurinov M.ZH.</i> The iron dissolution in solution of ammonium sulfate from polarization current.....	8
<i>Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Ivanov N.S., Nogerbekov B.UY., Asabaeva Z.K.</i> Recovery selenium ions on zhe titanium electrode polarization cathode pulse current in an acidic medium.....	13
<i>Sassykova L.R., Zhumakanova A.S., Massenova A.T., Gil'mundinov SH.A., Kassenova, D.Sh. Shariphkanova, G.N. Ibrasheva R.K., Aday A., Rahmetova K., Bekirova T.M.</i> Working out of catalysts for synthesis of additives.....	18
<i>Kasenov B.K., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Sagintaeva J.I., Davrenbekov S. Zh., Abil'daeva A.J., Sergazina S.M.</i> Synthesis and rentgenografiya double GdMeFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ferrite (Me – Na, K) .....	22
<i>Abdreimova R. R., Ibraimova ZH.U., Polimbetova G. S.</i> Oxidative alcoholysis of tetraphosphortrisulphide in the presence of copper (II, 0) compounds. Communication 1. ....	26
<i>Abdreimova R. R., Ibraimova ZH.U., Borangazieva A.K., Polimbetova G. S.</i> Double oxidative p-o and p-s coupling of tetraphosphortrisulphide to alcohol in the presence of copper (II) butyrate. Communication 2. ....	30
<i>Abdreimova R. R., Polimbetova G. S.</i> Key reactions and supposed mechanism of the process of oxidative alcoholysis of tetraphosphortrisulphide in the presence of copper (II, 0) compounds. Communication 3. ....	34
<i>Volkova L.D., Zakarina N.A., Yaskevich V.A., Brodsky A.R., Aituganova Sh.Zh.</i> Physical and chemical characteristics and activity in cracking of composite catalysts based on aluminum-iron pillared montmorillonite .....	39
<i>Keinbai S., Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh. U., Bugubaeba G.O.</i> Aerobic oxidation of copper phosphide in alcohol .....	45
<i>Yergaziyeva G.Y., Kasimchan K., Umbetkaliyev A.K.</i> Activity of vanadium catalysts in the selective oxidation of benzene to maleic anhydride.....	50
<i>Musina A.C.</i> Indicator microelectrode with a mercury-film coatings in modern analytical chemistry.....	54

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*  
*Верстка А.М. Кульгинбаевой*

---

Подписано в печать 09.09.2012 г.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
3,8 п. л. Тираж 300. Заказ 3.  
*Национальная академия наук РК*  
*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19*