

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.128+546.55

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО И КАТАЛИЗИРОВАННОГО
КУПРИ-ИОНОМ РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА
КУМОЛА В ФОРМАМИДЕ

С. К. ГРИГОРЯН, Е. Я. ВАРДАНЯН и Б. А. ОДАБАШЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 XI 1983

Показано, что в среде формамида (ФА), начиная с 60°C гидропероксид кумола разлагается термически, по нерадикальному и радикально-цепному механизмам, скорость выражается уравнением $W_{\text{терм}} = K_{\text{эф}} [\text{ROOH}]^2$. Температурная зависимость $K_{\text{эф}}$ выражается уравнениями:

$$K_{\text{эф}} (\text{возд.}) = (1,07 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \exp(-21000 \pm 500/RT)$$

$$K_{\text{эф}} (\text{He}) = (2,46 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp(-19000 \pm 500/RT), \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

Ниже температуры термического распада (60°C) под влиянием купри-иона ГПК разлагается каталитически по радикально-цепному механизму. Скорость распада выражается уравнением $W_{\text{кат}} = K_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]^{0,5} [\text{ROOH}] = K_{\text{эф}} [\text{ROOH}]$, а температурная зависимость $K_{\text{эф}}$ — уравнениями

$$K_{\text{эф}} (\text{возд.}) = (7,3 \pm 0,04) \cdot 10^{16} \exp(-29500 \pm 500/RT)$$

$$K_{\text{эф}} (\text{He}) = (1,57 \pm 0,04) \cdot 10^{15} \exp(-25000 \pm 500/RT), \text{ мин}^{-1}$$

Основными конечными продуктами как термического, так и каталитического распада ГПК в ФА являются диметилфенилкарбинол (фенилпропанол) и кислород. Установлены закономерности распада ГПК.

Рис. 4, табл. 5, библиограф. ссылки 3.

Ранее [1, 2] было установлено, что в диметилформамиде (ДМФА) гидропероксид кумола (ГПК) до 80° термически не распадается на воздухе и в атмосфере инертного газа. Известно также, что в присутствии аминоспиртов диэлектрическая проницаемость среды (ϵ) влияет на скорость распада ГПК [3]. С целью исследования влияния среды на распад ГПК был взят другой растворитель — формамид, обладающий более высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{\text{ФА}} = 111$), чем ДМФА ($\epsilon_{\text{ДМФА}} = 37,8$). В отличие от ДМФА в ФА, начиная с 60°, наблюдается термическое разложение ГПК.

В данном сообщении приводятся результаты кинетических исследований термического и каталитического (в присутствии ацетата меди) распада ГПК в ФА на воздухе и в инертной атмосфере в интервале 60÷80°.

Термический распад ГПК

Обработка полученных экспериментальных данных методом графического дифференцирования показала (табл. 1), что порядок реакции по ГПК на воздухе и в атмосфере гелия равен двум.

Таблица 1

Зависимость W_0 от исходной концентрации ГПК

На воздухе, 80°			В атмосфере гелия, 70°		
$[\text{ГПК}] \cdot 10^3$, моль/л	$10^4 \cdot W_0$, моль/л·мин	$10^3 W_0 / [\text{ГПК}]_0^2$	$10^3 \cdot [\text{ГПК}]_0^2$	$10^3 W_0$, моль/л·мин	$W_0 / [\text{ГПК}]_0^2$
3,6	2,2	6,1	2,5	12,5	0,0050
2,5	1,5	6,1	1,6	7,5	0,0047
1,6	0,8	6,0	0,9	4,7	0,0050
—	—	—	0,4	2,2	0,0050

Таким образом, скорость термического распада ГПК на воздухе и в атмосфере инертного газа выражается одним и тем же уравнением:

$$W_{\text{терм}} = K_{\text{эф}} [\text{ROOH}]^2 \quad (1)$$

Данные по термическому распаду ГПК в ФА на воздухе и в атмосфере инертного газа при различных температурах приведены соответственно на рис. 1 и в табл. 2.

Таблица 2

Значение $K_{\text{эф}}$ при различных температурах. $[\text{ГПК}]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$10^3 \cdot K_{\text{эф}}$, л/моль·мин	t , °C				
	60	65	70	75	80
На воздухе	1,8	—	4,2	—	10
В инертной атмосфере	6,5	8,0	12	21	—

Отсюда получаются уравнения:

$$K_{\text{эф}}(\text{возд}) = (1,07 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \exp(-21000 \pm 500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (2)$$

$$K_{\text{эф}}(\text{He}) = (2,46 \pm 0,04) \cdot 10^{11} \exp(-19000 \pm 500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (3)$$

Изучение влияния кислорода и стабильного иминоксильного свободного радикала (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила) (RNO^\cdot) на скорость термического распада ГПК показало, что кислород и RNO^\cdot замедляют скорость термического распада ГПК (рис. 2). Это указывает на то, что наряду с нерадикальным имеется также радикально-цепной путь распада ГПК, т. к. RNO^\cdot полностью не ингибирует процесс распада ROOH .

Каталитический распад ГПК под действием купри-нона в ФА

Исследования проводились в интервале 45–60° на воздухе и в атмосфере инертного газа в присутствии ацетата меди. Методом графического

ческого дифференцирования показано (табл. 3 и 4), что порядок реакции по ГПК на воздухе и в атмосфере инертного газа равняется 1, а по купри-иону—0,5 (рис. 3 и 4).

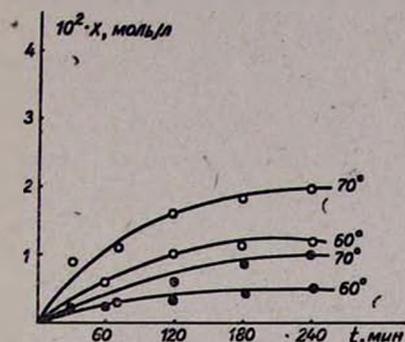
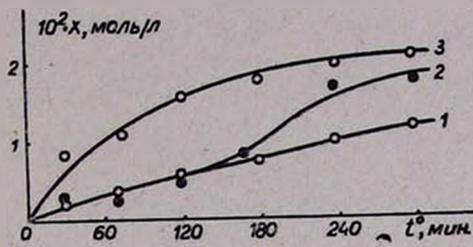


Рис. 1. Термический распад ГПК при различных температурах на воздухе и в атмосфере He. ● — на воздухе, ○ — в атмосфере He. $[ГПК]_0 = 0,04$ моль/л.



сри. 2. Влияние кислорода воздуха и стабильного иминоксильного радикала на скорость термического распада ГПК. $[ГПК]_0 = 0,04$ моль/л, $[RNO\cdot] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 70^\circ$. 1 — на воздухе, 2 — в присутствии $RNO\cdot$, 3 — в атмосфере He.

Таблица 3
Зависимость W_0 от исходных концентраций ГПК и Cu^{2+} при 55° на воздухе

$[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л = const			$[ГПК]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л = const	
$10^2 \cdot [ГПК]_0$, моль/л	$10^2 \cdot W_0$, моль/л·мин	$W_0/[ГПК]_0$	$10^4 \cdot [Cu^{2+}]_0$, моль/л	$10^2 \cdot W_0$, моль/л·мин
2	2,15	1,08	10	5,2
3	3,70	1,25	5	3,0
4	5,00	1,25	1	1,6
5	6,95	1,38	—	—

Таблица 4
Зависимость W_0 от исходных концентраций ГПК и Cu^{2+} при 55° в атмосфере гелия

$[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const			$[ГПК]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л = const	
$10^2 \cdot [ГПК]_0$, моль/л	$10^2 \cdot W_0$, моль/л·мин	$W_0/[ГПК]_0$	$10^4 \cdot [Cu^{2+}]_0$, моль/л	W_0 , моль/л·мин
2	50	2,50	30	3,75
3	8,2	2,73	10	2,20
4	10,0	2,50	5	1,20
5	13,0	2,60	1	0,65

Таким образом, скорость каталитического распада ГПК в ФА в присутствии купри-иона на воздухе и в атмосфере инертного газа выражается одним и тем же уравнением:

$$W_{кат} = K_{кат} [Cu^{2+}]_0^{0,5} [ROOH]_0 = K_{вф} [ROOH]_0 \quad (4)$$

Данные по каталитическому распаду ГПК в ФА в присутствии купри-иона на воздухе и в атмосфере гелия при различных температурах приведены в табл. 5.

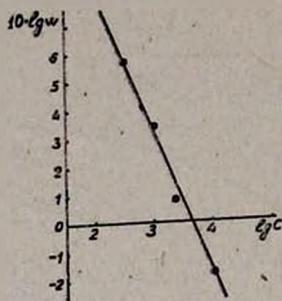


Рис. 3. Иллюстрация порядка по купри-иону в реакции ГПК + Cu^{2+} в ФА в атмосфере He. $[\text{ГПК}]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 55^\circ$.

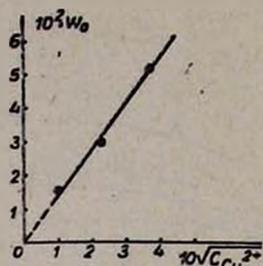


Рис. 4. Зависимость скорости распада ГПК от концентрации купри-иона (порядок по Cu^{2+}) в реакции ГПК + Cu^{2+} в ФА на воздухе. $[\text{ГПК}]_0 = 0,04$ моль/л, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}, 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 55^\circ$.

Таблица 5

Значение $K_{\text{эф}}$ при различных температурах.

$[\text{ГПК}]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$10^3 \cdot K_{\text{эф}} \cdot \text{мин}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$			
	45	50	55	60
На воздухе	2,7	4,7	11,5	19,0
В атмосфере He	9,4	12,2	30,0	48,0

На основании этих данных получены уравнения:

$$K_{\text{эф}}(\text{возд}) = (7,3 \pm 0,04) \cdot 10^{16} \exp(-29500 \pm 500/RT), \text{ мин}^{-1} \quad (5)$$

$$K_{\text{эф}}(\text{He}) = (1,57 \pm 0,04) \cdot 10^{15} \exp(-25000 \pm 500/RT), \text{ мин}^{-1} \quad (6)$$

Хроматографическое исследование конечных продуктов распада ГПК

Идентификация конечных продуктов реакций термического и каталитического разложения проведена хроматографическим методом на приборах «Хром-4» и «Хром-5» с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Для анализа исходных, промежуточно образующихся и конечных продуктов были использованы разные колонки (от сильно- до слабополярных) при различных условиях хроматографирования—температуре, расходе газа-носителя и др.

Оптимальными условиями хроматографирования ГПК, диметилфенилкарбинола (ДФК) и O_2 оказались следующие: для ГПК и ДФК—

стеклянная колонка длиной 1,5 м, наполненная ХЕ-60 на хроматоне, температура испарителя 90°, расход газа-носителя (He) 60 мл/мин, детектор—пламенно-ионизационный; для кислорода—колонка длиной 1,5 м с молекулярным ситом 5А при комнатной температуре, катарометр. Ток детектора 80 мА, расход газа-носителя (He) 60 мл/мин. Объем пробы (газовая фаза) 0,1—4 мл.

Анализ полученных хроматографических данных по конечным продуктам дает основание считать, что основными конечными продуктами как термического, так и каталитического распада ГПК в ФА являются диметилфенилкарбинол и кислород.

**ԿՈՒՄՈՒԻ ԶԻՆԻՐՈՊԵՐՕՔՍԻԻԻ ԹԵՐՄԻԿ ԵՎ ԿՈՒՊՐԻ-ԻՈՆՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶԱՆ
ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ**

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ե. ԿԱ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Բ. Ա. ՕԴԱԲԱՇՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆորմամիդի միջավայրում (ՖԱ), սկսած 60°-ից կու-մոլի հիդրոպերօքսիդը (ԿՀՊ) ենթարկվում է թերմիկ քայքայման՝ ոչ ռադի-կալային և ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով: Ռեակցիայի արագու-թյունն արտահայտվում է $W_{թերմ} = K_{թ} [\text{ROOH}]^2$ հավասարումով: Արագու-թյան հաստատունի ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$K_{թ} (\text{թերմ}) = 1,07 \pm 0,04 \cdot 10^{23} \exp(-21000 \pm 500/RT)$$

և

$$K_{թ} (\text{He}) = 2,46 \pm 0,04 \cdot 10^{21} \exp(-19000 \pm 500/RT) \text{ րոպե}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$$

Թերմիկ քայքայման ջերմաստիճանից (60°) ցածր կուպրի-իոնի ազդեցության տակ ԿՀՊ-ը քայքայվում է կատալիտիկորեն ռադիկալային-շղթայական մե-խանիզմով, որի արագությունն արտահայտվում է

$$W_{կատ} = [\text{Cu}^{2+}]^{0.5} [\text{ROOH}] = K_{կատ} [\text{ROOH}],$$

իսկ արագության հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը՝

$$K_{կատ} (\text{թերմ}) = 7,3 \pm 0,04 \cdot 10^{26} \exp(-29500 \pm 500/RT)$$

և

$$K_{կատ} (\text{He}) = 1,57 \pm 0,04 \cdot 10^{25} \exp(-25000 \pm 500/RT) \text{ րոպե}^{-1}$$

րանածեկերով:

Քրոմատոգրաֆիական եղանակով հաստատված է, որ ԿՀՊ-ի ինչպես ջեր-մային, այնպես և կատալիտիկ քայքայման հիմնական կայուն վերջնանյու-թերն են դիմեթիլֆենիլկարբինոլը և թթվածինը:

**THE KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE THERMIC
AND CATALYZED BY Cu (II) IONS DECOMPOSITION
IN FORMAMIDE SOLUTIONS**

S. K. GRIGORIAN, E. Ya. VARDANIAN and B. A. ODABASHIAN

It has been shown that cumene hydroperoxide (CH) undergoes thermic decomposition in formamide solutions, starting at 60°, by non-

radical and radical-chain mechanisms. The reaction rate is expressed by the following equation: $W_{th} = K_{ef} [ROOH]^2$. The temperature dependence of the rate constant is expressed by the following equations:

$$K_{ef} (\text{in air}) = 1,07 \pm 0,04 \cdot 10^{13} \exp(-21000 \pm 5000/RT)$$

and

$$K_{ef} (\text{He}) = 2,46 \pm 0,04 \cdot 10^{11} \exp(-19000 \pm 500/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

CH decomposes catalytically at a lower temperature of thermic decomposition (60°) by a radical-chain mechanisms under the action of cupric ions. Its decomposition rate is expressed by $W_{cat} [Cu^{2+}]^{0.5} [ROOH] = K_{ef} [ROOH]^2$, while the temperature dependence of the rate constant is expressed by the following equations:

$$K_{ef} (\text{in air}) = 7,3 \pm 0,04 \cdot 10^{16} \exp(-29500 \pm 500/RT)$$

and

$$K_{ef} (\text{He}) = 1,57 \pm 0,04 \cdot 10^{15} \exp(-25000 \pm 500/RT) \text{ min}^{-1}$$

The main stable final products have been proved by chromatography to be dimethylphenylcarbinol and oxygen, both in thermic and catalytic decompositions of cumene hydroperoxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Т. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ (естест. науки), № 3, 70 (1973).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ (естест. науки), № 2, 75 (1976).
3. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Арм. хим. ж., 33, 452 (1980).

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 84—88 (1985 г.)

УДК 620.193.423

ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ К КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ В СИЛИКАТНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 XII 1983

Изучена склонность углеродистых сталей к коррозионному растрескиванию в силикатных щелочных растворах. На основании кривых анодного заряжения интерпретирована роль SiO_2 в щелочном растворе при повышении стойкости стали к коррозионному растрескиванию. Показано, что по величине электродного потенциала можно судить о возможности процесса коррозионного растрескивания.

Рис. 3, библи. ссылок 11.

Среди различных видов коррозионного разрушения одним из чрезвычайно опасных является коррозионное растрескивание (КР), наблюдаемое для многих металлов и сплавов в условиях одновременного