Доклады Академии наук СССР
1955, Том 101, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Г. КНОРРЕ, З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ Co $(C_{11}H_{23}COO)_2$ ПРИ ОКИСЛЕНИИ *н*-ДЕКАНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 XI 1954)

Недавно нами (1) было показано, что при окислении *н*-декана в присутствии лауриновокислого марганца последний, ускоряя процесс окисления, сам претерпевает ряд последовательных превращений. Исходная соль плохо и лишь при нагревании растворяется в декане, давая бесцветный раствор. В начальной стадии окисления образуется промежуточное вещество бурого цвета, обладающее значительно лучшей растворимостью в декане. Через некоторое время интенсивность окрашивания достигает максимального значения, и начинается просветление раствора, сопровождающееся выпадением марганца в виде бесцветного осадка.

Таким образом была выявлена начальная макроскопическая стадия превращений катализатора в реакции окисления *н*-декана в присутствии лауриновокислого марганца.

Представляет интерес выяснить, как связана эта стадия с каталитическим действием соли. Важное значение с этой точки зрения приобретает вопрос, происходит ли при выпадении осадка полное удаление металла из раствора и как сказывается изменение концентрации марганцевого катализатора в растворе на скорости окисления.

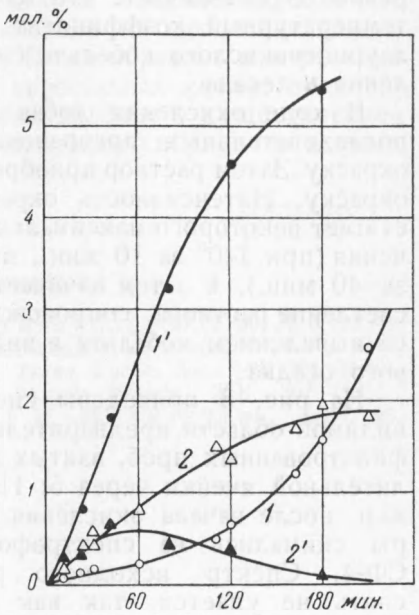


Рис. 1. Кинетические кривые накопления кислот (*1* и *1'*) и перекисей (*2* и *2'*) в реакции окисления чистого *н*-декана (*1* и *2*) и *н*-декана в присутствии 0,3 мол. % Co $(C_{11}H_{23}COO)_2$ (*1'* и *2'*) при 140°

Исследования, направленные на выяснение этих вопросов, были проведены нами на примере окисления *н*-декана в присутствии лауриновокислого кобальта, поскольку, как показали предварительные опыты, соли кобальта обладают более сильным каталитическим действием и, кроме того, все соединения кобальта окрашены, в результате чего очень удобно наблюдать взаимные превращения различных форм катализатора.

Окисление проводилось в струе кислорода в окислительной ячейке, описанной в работе (1). На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления кислот и перекисей в реакции окисления при 140° чистого

н-декана и *н*-декана в присутствии 0,3 мол. % лауриновокислого кобальта. Мы видим, что в присутствии соли кобальта значительно возрастает скорость образования кислот. То же самое наблюдается в отношении других продуктов окисления — карбонильных соединений, сциртов и эфиров, кинетические кривые для которых на чертеже не приведены. В отличие от всех этих веществ, перекиси в катализированной реакции образуются в значительно меньших количествах, чем в некатализированной.

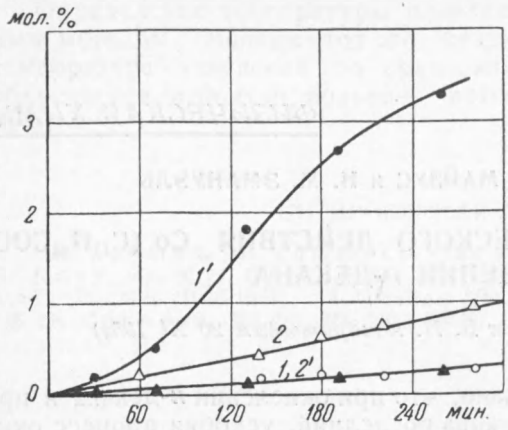


Рис. 2. То же, что на рис. 1, при 120°

На рис. 2 кинетические кривые накопления перекисей и кислот приведены для катализированного и некатализированного окисления *н*-декана при 120°. Каталитическое действие при этой температуре выражено более резко. Это означает, что катализированная реакция имеет меньший температурный коэффициент, чем некатализированная, т. е. добавка лауриновокислого кобальта снижает энергию активации реакции окисления *н*-декана.

В ходе окисления добавленная соль кобальта претерпевает ряд последовательных превращений. Исходный раствор имеет синюю окраску. Затем раствор приобретает сначала бурую и далее темнозеленую окраску. Интенсивность окраски достигает некоторого максимального значения (при 140° за 10 мин., при 120° за 40 мин.), и затем начинается просветление раствора, сопровождающееся выпадением кобальта в виде розового осадка.

На рис. 3 приведены спектры в видимой области предварительно профильтрованных проб, взятых из окислительной ячейки через 5; 11; 20; 45 мин. после начала окисления. Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4. Спектр исходного раствора снять не удается, так как раствор застудневает при охлаждении.

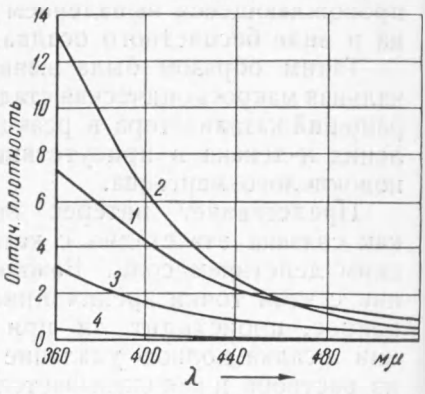


Рис. 3. Спектры поглощения проб при окислении *н*-декана при 140° в присутствии 0,3 мол. % Co $(C_{11}H_{23}COO)_2$ через: *1*—5 мин., *2*—11 мин., *3*—20 мин., *4*—45 мин. после начала окисления

Резко меняется и растворимость соединения металла. Исходная соль растворяется в *н*-декане лишь при высокой температуре, причем охлаждение раствора, как только что упоминалось, приводит к его застудневанию, что указывает на коллоидный характер системы. Промежуточное соединение зеленого цвета дает вполне устойчивые растворы.

Таким образом, при окислении *н*-декана в присутствии лауриновокислого кобальта наблюдается начальная макроскопическая стадия превращений катализатора, причем изменения катализатора сходны по своему характеру с превращениями, претерпеваемыми в аналогичной системе лауриновокислым марганцем.

Взятая через достаточно большой промежуток времени проба,

будучи отфильтрована от выпавшего осадка, оказывается прозрачной и бесцветной. Это указывает, что кобальт практически нацело удаляется из раствора. Чтобы убедиться в этом, нами было проведено определение содержания кобальта в этих пробах. Кобальт определялся колориметрически в виде водно-ацетонового раствора комплексной соли $(NH_4)_3[Co(CNS)_6]$ ([2]). Этот метод позволяет надежно определить кобальт в количестве 0,05 мг, т. е. при объеме пробы в 5 мг обнаружить в растворе 1% от взятого в реакцию количества кобальта. Проведенный нами анализ показал, что взятая из реакционного сосуда через достаточно большой отрезок времени (2 часа в случае окисления при 140°) и профильтрованная проба не содержит обнаружимых количеств кобальта.

Таким образом, кобальт нацело удаляется из раствора. В то же время никакого резкого уменьшения скорости реакции не наблюдается.

Следовательно, существующее в литературе представление, что каталитическое действие солей металлов в реакциях окисления углеводородов и родственных соединений связано с участием соответствующих катионов в реакции разветвления ([3]) или даже реакции продолжения цепи ([4]), не может объяснить всей совокупности явлений, наблюдаемых при окислении *н*-декана. Наиболее вероятно, что в ходе начальной макроскопической стадии превращений катализатора образуются не содержащие металла промежуточные соединения, которые в дальнейшем оказывают ускоряющее действие на окисление декана и в отсутствие солей металла в растворе. Таким образом, и в реакции окисления *н*-декана в присутствии солей карбоновых кислот подтверждается развиваемое одним из нас ([5]) представление о существовании макроскопических стадий и особой роли начального периода в цепных реакциях.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **99**, № 3 (1954). [2] Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, М.—Л., 1949, стр. 274. [3] A. Robertson, W. A. Waters, Trans. Farad. Soc., **42**, 201 (1946). J. P. Wibaut, A. Strang, Proc. Kon. Ned. Akad. Weten., **55B**, 207 (1952). [4] B. Andersson, Ark. Kemi, **2**, 451 (1950). [5] Н. М. Эмануэль, ДАН, **95**, 603 (1954).